

Holger Thiess

**Modellierung von  
Membrantrennverfahren am  
Beispiel der Ultrafiltration in  
der biotechnologischen und der  
Pervaporation in der chemischen  
Verfahrenstechnik**

**Modellierung von Membrantrennverfahren am  
Beispiel der Ultrafiltration in der  
biotechnologischen und der Pervaporation in  
der chemischen Verfahrenstechnik**

**Dissertation**

zur Erlangung des Doktorgrades der Ingenieurwissenschaften  
(Dr.-Ing.)

vorgelegt von  
**Dipl.-Ing. Holger Thiess**  
aus Langenhagen

genehmigt von der Fakultät für Mathematik/Informatik und  
Maschinenbau der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung  
31.08.2018

Vorsitzender der Prüfungskommission:

Prof. Dr.-Ing. Volker Wesling

Institut für Schweißtechnik und Trennende Fertigungsverfahren

Technische Universität Clausthal

Betreuer:

Prof. Dr.-Ing. Jochen Strube

Institut für Thermische Verfahrenstechnik und Prozesstechnik

Technische Universität Clausthal

Gutachter:

Prof. Dr.-Ing. Marcus Grünewald

Institut für Thermo- und Fluidodynamik, Lehrstuhl für

Fluidverfahrenstechnik

Ruhr-Universität Bochum

Thermische Verfahrens- und Prozesstechnik

**Holger Thiess**

**Modellierung von Membrantrennverfahren  
am Beispiel der Ultrafiltration in der  
biotechnologischen und der Pervaporation  
in der chemischen Verfahrenstechnik**

D 104 (Diss. TU Clausthal)

Shaker Verlag  
Düren 2019

**Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: Clausthal, Techn. Univ., Diss., 2018

Copyright Shaker Verlag 2019

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-6829-0

ISSN 2193-6560

Shaker Verlag GmbH • Am Langen Graben 15a • 52353 Düren

Telefon: 02421 / 99 0 11 - 0 • Telefax: 02421 / 99 0 11 - 9

Internet: [www.shaker.de](http://www.shaker.de) • E-Mail: [info@shaker.de](mailto:info@shaker.de)

„Eigentlich weiß man nur, wenn man wenig weiß;  
mit dem Wissen wächst der Zweifel.“

- *Johann Wolfgang von Goethe*



## Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Thermische Verfahrens- und Prozesstechnik der Technischen Universität Clausthal. Allen Personen, die mich unterstützt und zum erfolgreichen Abschluss dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich sehr herzlich danken!

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Jochen Strube für die Möglichkeit am Lehrstuhl zu promovieren und in interessanten und herausfordernden Projekten zu wachsen und sich fachlich und persönlich weiterzuentwickeln. Er hatte stets ein offenes Ohr und die Diskussionen und Ratschläge sei es in seinem Büro, spontan in der Teeküche oder bei Seminaren waren ungemein hilfreich. Vielen Dank!

Danken möchte ich ebenfalls Prof. Dr. Volker Wesling für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes und Prof. Dr. Marcus Grünwald für die Übernahme der Begutachtung der Arbeit.

Bedanken möchte ich mich bei den technischen Mitarbeitern Wolfgang Otto und Roland Mecke, bei Martina Ketterer für ihre Unterstützung bei der Probenanalyse, Volker Strohmeyer für seinen tatkräftigen Einsatz an der Membranversuchsanlage und Frank Steinhäuser für sein unglaubliches Gespür bei der Wartung des Gaschromatographen. Dank gilt auch Dr. Reinhard Ditz für die fachlichen Diskussionen und Claudia Lacheta für Ihre Unterstützung bei sämtlichen administrativen und organisatorischen Fragen.

Diese Arbeit wäre ohne die Mitarbeit der Kollegen am ITVP so nicht möglich gewesen.

Dank gilt ebenfalls den wissenschaftlichen Mitarbeitern Dr. Simon Both, Dr. Holger Fröhlich und Dr. Christoph Helling für ihre Vorarbeit am Institut. Den wissenschaftlichen Mitarbeitern Dr. Steffen Zobel-Roos, Dr. Jan Schwellenbach, Martin Lucke, Thomas Kruse und Fabian Mestmäcker danke ich für die freundschaftliche Zusammenarbeit.



Bei Dr. Iraj Koudous, Dr. Tim Wellsandt, Benjamin Stanisch, Dr. Petra Gronemeyer, Dr. Maximilian Sixt, Leon Klepzig, Maximilian Huter, Martin Kornecki und Lukas Uhlenbrock möchte ich mich neben der sehr kollegialen Zusammenarbeit auch für die schöne Zeit in Clausthal bedanken. Hervorheben möchte ich dabei Axel Schmidt, der nicht nur als Masterand, sondern auch in unzähligen Diskussionen als wissenschaftlicher Mitarbeiter einen Anteil am Gelingen dieser Arbeit hat.

Des Weiteren möchte ich auch meinen Abschlussarbeitern Jonathan Töpfer, Dirk Meier und Thomas Peiner für ihren Beitrag zu dieser Arbeit danken.

Besonderer Dank gilt meinen Eltern Katharina und Johann. Ohne ihr Verständnis, ihre Geduld, Ihre Unterstützung und ihre Förderung von Kindesbeinen an wäre diese Arbeit nicht zustande gekommen. Vielen Dank euch beiden!

Zu guter Letzt danke ich meiner Frau Jessica. Ich danke dir von Herzen für den notwendigen Ausgleich, den frischen Blick auf Dinge, das Zuhören, die Unterstützung „wenn es mal brannte“ und vor allem für deine Geduld. Dank dir war ich dem Wahnsinn nur nah.

Frankfurt a.M. im Juni 2019

Holger Thiess

# Inhalt

1	Einleitung .....	1
1.1	Motivation dieser Arbeit .....	1
1.2	Lösungsansatz .....	2
2	Stand der Technik .....	5
2.1	Membranen .....	5
2.2	Modultypen .....	9
2.3	Grundlagen und Klassifizierungen der Membrantrenntechnik .....	13
2.4	Ultrafiltration .....	20
2.5	Pervaporation .....	28
3	Transportansätze für Membrantrennverfahren .....	38
3.1	Stofftransport durch Membranen .....	38
3.1.1	Pore-Flow-Modell .....	43
3.1.2	Lösungs-Diffusions-Modell .....	45
3.1.3	Bestimmung der Permeanz bei Pervaporationen .....	58
3.2	Stoffaustausch an Membranen .....	60
3.2.1	Hydrodynamische Modelle an Membranoberflächen .....	62
3.2.2	Konzentrationspolarisation .....	64
3.2.3	Osmotic-Pressure-Modell .....	68
3.2.4	Bestimmungsmethoden für den Stofftransportkoeffizienten .....	70
3.3	Distributed-Plug-Flow-Modell .....	74
3.4	Impulstransport .....	75
3.4.1	Druckverlust in Leerkälen .....	75
3.4.2	Druckverlust in Kälen mit Gewebe oder hängendem Gewebe ..	78
3.5	Wärmetransport .....	79

3.5.1	Enthalpiebilanz Pervaporation .....	80
3.5.2	Temperaturpolarisation .....	81
4	Auslegungswerkzeug für Pervaporationen .....	83
4.1	Physiko-chemisches Modell .....	83
4.2	Modellparameterbestimmung und Validierung des Modells .....	87
4.2.1	Bestimmung von Stoff- und Moduldaten .....	87
4.2.2	Bestimmung von Transport- und Dispersionskoeffizienten .....	87
4.2.3	Bestimmung der Permeanz .....	87
4.2.4	Validierung des physiko-chemischen Pervaporationsmodells .....	94
4.3	Untersuchung des ternären Gemisches .....	99
4.4	Scale-up-Fähigkeit .....	103
5	Moduldesign für Ultrafiltrationen in biotechnologischen Anwendungen ..	109
5.1	Physiko-chemisches Modell .....	109
5.2	Charakteristische Länge .....	110
5.3	Stoffdaten .....	115
5.3.1	Dichte .....	115
5.3.2	Dynamische Viskosität .....	115
5.3.3	Molekularer Diffusionskoeffizient .....	116
5.3.4	Osmotischer Druck .....	116
5.4	Material und Methoden .....	117
5.4.1	Membranmodule .....	117
5.4.2	Versuchsaufbau und -durchführung .....	119
5.4.3	Experimentelle Fehleranalyse der Ultrafiltrationsversuche .....	120
5.5	Bestimmung des Stofftransportkoeffizienten .....	120
5.5.1	Sherwood-Korrelation .....	121

5.5.2	Stagnant-Film-Modell .....	122
5.5.3	Osmotic-Pressure-Modell .....	122
5.5.4	Vergleich und Methodenauswahl .....	124
5.6	Druckverlust .....	129
5.7	Statistische Modellierung und Ranking der Module .....	133
5.8	Simulation .....	142
6	Fazit .....	145
7	Zusammenfassung .....	148
8	Abkürzungsverzeichnis .....	150
9	Symbolverzeichnis .....	152
10	Literaturverzeichnis .....	156
11	Abbildungsverzeichnis .....	169
12	Tabellenverzeichnis .....	177
13	Formelverzeichnis .....	180



# 1 Einleitung

Das Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung von statistischen oder physiko-chemischen Modellen als Basis für Ingenieurswerkzeuge zur Prozessoptimierung und -auslegung von Membrantrennverfahren. Basierend auf vorgestellten und diskutierten Transportmodellen aus der Literatur, erfolgt die Modellentwicklung für die Ultrafiltration zur Optimierung des Moduldesigns im Hinblick auf Stofftransport sowie Druckverlust und für die Pervaporation, zur Skalierbarkeit von hydrophilen Pervaporationsprozessen.

## 1.1 Motivation dieser Arbeit

Die fundamentale Eigenschaft, aufgrund derer Membrantrennverfahren eine wesentliche Grundoperation in der biotechnologischen und chemischen Verfahrenstechnik darstellen, ist die Kontrolle der Permeationsrate von biologischen oder chemischen Komponenten. Die unterschiedlichen Permeationseigenschaften zweier Komponenten führen zur Semipermeabilität und damit zu einer Möglichkeit der Stofftrennung (Baker 2012).

Speziell in der biopharmazeutischen Herstellung von APIs (englisch active pharmaceutical ingredient) zeichnen sich Membrantrennverfahren durch ihre produktschonenden Temperatur- und Druckbereiche aus (Charcosset 2012). Bei der Diafiltration oder der Formulierung werden hohe Proteinkonzentrationen benötigt, um einerseits die Pufferkosten beziehungsweise das Prozessvolumen zu reduzieren, sowie andererseits die notwendigen hohen therapeutischen Dosierungen zu realisieren. Die hohen Konzentrationen bedingen dabei eine hohe Viskosität der Prozesslösung. Daraus folgt ein höherer Druckverlust, welcher zu größeren Investitionskosten für Pumpen und deren Betriebskosten führt. Dieser Zusammenhang verdeutlicht den Bedarf an einem optimierten Membranmoduldesign im Spannungsfeld zwischen hohem Stofftransport und niedrigem Druckverlust. Fundierte Kenntnisse des Stoff- und Impulstransports innerhalb der Module sind dabei elementar.

Ein weiteres industrierelevantes Beispiel ist die Pervaporation. Diese ist aufgrund der technischen Komplexität und dem hohen Energiebedarf von Rektifikationen eine alternative Grundoperation zur Trennung von flüssigen, insbesondere azeotropen, Gemischen. Auslegung und Optimierung von Pervaporationsprozessen erfordern ein hohes theoretisches Verständnis des Prozesses, der Membran und des Feedgemisches. Dies verdeutlicht den Bedarf für eine robuste Methode zur Auslegung von Pervaporationsprozessen.

### 1.2 Lösungsansatz

Beide Problemstellungen, die Optimierung des Moduldesigns von Ultrafiltrationsprozessen im Downstream Processing (DSP) von APIs sowie die Skalierbarkeit von Pervaporationsprozessen erfordern als Basis Prozessverständnis und damit Kenntnisse über die relevanten Transportphänomene. Im Hinblick darauf werden im Rahmen dieser Arbeit die grundlegenden Modellansätze für Stoff-, Wärme- und Impulstransport für die gängigen Grundoperationen in der Membrantrenntechnik zusammengetragen. Hierbei erfolgen eine Einordnung und Diskussion der vorgestellten Transportmodelle. Mit diesem „Werkzeugkasten“ können prinzipiell für alle aufgeführten Membrantrennverfahren physiko-chemische Modelle entwickelt werden. Der Stand der Technik führt die notwendigen Begriffe und Membrantrennverfahren mit dem Fokus auf Ultrafiltration und Pervaporation ein. Der hierbei gesammelte Wissensstand bildet gemeinsam mit den Transportmodellen das Fundament für die Entwicklung von Engineering-Werkzeugen basierend auf der statistischen oder physiko-chemischen Modellierung.

Der Ansatz des Scale-up-Werkzeugs für Pervaporationen beinhaltet dabei neben der physiko-chemischen Modellierung die Modellparameterbestimmung mit Versuchen im Mini-Plant-Maßstab. Dazu werden für die Stoffsysteme Ethanol/Wasser und Ethylacetat/Wasser Dehydrierungsexperimente über zehn Stunden durchgeführt. Alle Experimente basieren dabei auf einem Versuchsplan pro Stoffsystem, bei dem relevante Prozessgrößen wie die

Feedzusammensetzung, die Feedtemperatur, der Permeatdruck und die Tangentialflussrate variiert werden. Der eine Teil der experimentellen Daten wird für die Modellparameterbestimmung, der andere für die Modellvalidierung genutzt. Für zwei Temperaturen wird zudem das ternäre Gemisch aus Ethylacetat/Ethanol/Wasser nahe der azeotropen Zusammensetzung untersucht. Der Nachweis der Skalierbarkeit wird über den Vergleich von Messdaten einer industriellen Großanlage und deren Simulation mit dem entwickelten Modell überprüft.

Vor dem Hintergrund der Optimierung von Ultrafiltrationskassetten ist es das Ziel, den Einfluss von Kanaleinbauten wie Geweben auf die Leistungsfähigkeit eines Ultrafiltrationsschrittes zu untersuchen und quantifizieren. Zudem sollen diese Zusammenhänge in ein physiko-chemisches Modell implementiert werden, welches als Engineering-Werkzeug verwendet werden kann. Abgeleitet von einer kommerziell verfügbaren Ultrafiltrationskassette werden auf Basis eines statistischen Versuchsplans geometrische Faktoren, wie das Verhältnis der Gewebedicke zur Gesamtkanalhöhe, der Fadenabstand des Gewebes und der Anströmwinkel zwischen Gewebe und Fluidströmung variiert. Alle untersuchten Kassetten verfügen über sogenannte hängende Gewebereinbauten (englisch *suspended screen channel*). Dieses Kassettendesign wird in der Industrie für hochviskose Prozesslösungen gewählt (Lutz et al. 2017). Die für diese Arbeit angefertigten Kassetten werden mit dem industriellen Modellprotein BSA (Bovines Serumalbumin) experimentell untersucht. Zur Quantifizierung von Stofftransport- und Druckverlustverhalten werden mithilfe der experimentellen Daten der Stofftransportkoeffizient und der Druckverlustbeiwert ermittelt. Zur Berechnung des Stofftransportkoeffizienten werden unterschiedliche in der Literatur aufgeführte Methoden verwendet und die Ergebnisse miteinander verglichen und diskutiert. Für den Druckverlust wird eine Analyse hinsichtlich der Zusammensetzung aus Reibungswiderstand, Druckwiderstand und Verlusten durch Umlenkungen durchgeführt. Mit dem Stofftransportkoeffizienten und dem Druckverlustbeiwert als Zielgrößen erfolgt eine statistische Modellierung zur Ermittlung und Quantifizierung der Einflüsse



der oben genannten geometrischen Faktoren. Das entwickelte statistische Modell wird in ein physiko-chemisches Ultrafiltrationsmodell integriert und dessen Simulationen mit Messdaten verglichen.

## 2 Stand der Technik

Neben einem kurzen Überblick über Membrantrennverfahren und dabei eingesetzten Membranen und Modulen, liegt der Fokus dieses Abschnittes auf den in dieser Arbeit untersuchten Verfahren Ultrafiltration und Pervaporation.

### 2.1 Membranen

Membranen sind semipermeable Körper, deren Oberfläche für Teile eines benetzenden Fluides durchlässig oder permeabel ist, für andere jedoch nicht. Bekannte Beispiele aus der Natur sind die, jede lebende Zelle umgebende, Zellmembran oder auch die menschliche Haut. Beide Beispiele stellen biologische Membranen dar. Die Grundlage dieser Arbeit bilden synthetische Membranen. Abb. 2-1 liefert eine übliche Einteilung der synthetischen Membranen nach Phase und Material. Verglichen mit flüssigen oder anorganischen Membranen haben Polymermembranen mit Abstand die größte kommerzielle Bedeutung (Melin und Rautenbach 2007; Baker 2012).

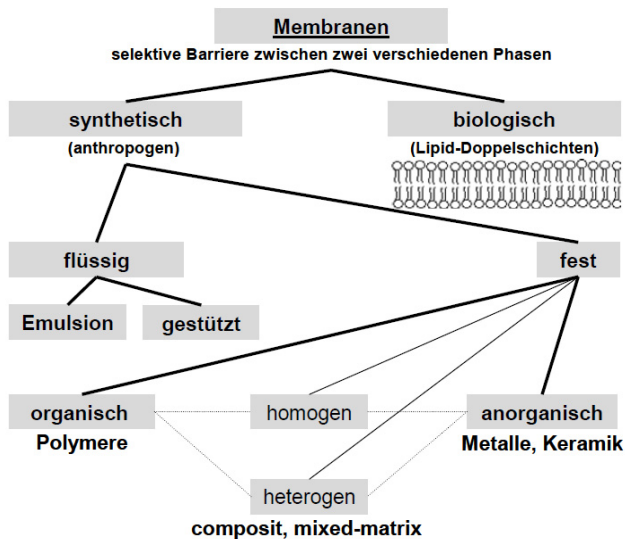
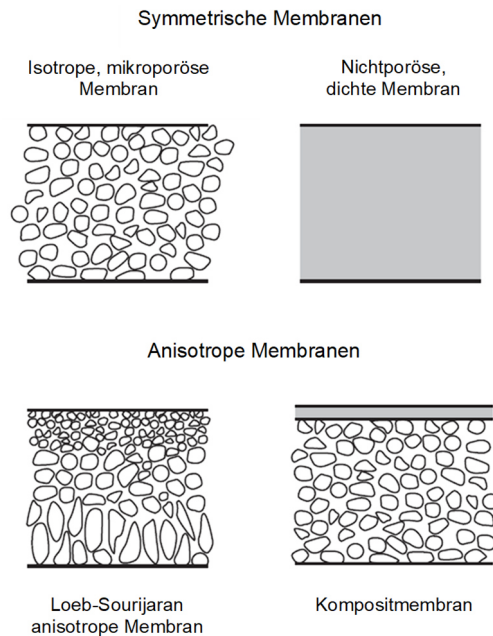


Abb. 2-1: Klassifizierung von Membranen. Adaptiert nach (Melin und Rautenbach 2007).

Polymermembranen werden in poröse und dichte Membranen eingeteilt. Poröse Membranen ähneln in Aufbau und Funktion konventionellen Filtern. Ihr

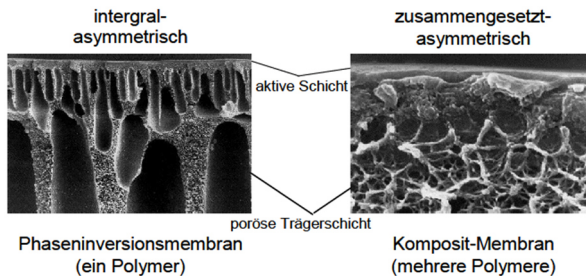
Porendurchmesser liegt jedoch im Bereich von 0,01 bis 10  $\mu\text{m}$  und ist somit deutlich kleiner als der von Filtern (Baker 2012). Die Retention von Partikeln erfolgt nach dem Siebmechanismus. Partikel, die größer als die größte Pore sind, werden komplett zurückgehalten. Partikel, die in ihrer Größe zwischen der kleinsten und größten Pore liegen, werden teilweise zurückgehalten. Nur Partikel, die deutlich kleiner als die kleinste Pore sind, haben eine Retention gegen null und permeieren nahezu vollständig (Baker 2012). Dieses Verhalten verdeutlicht den Einfluss der Porengrößenverteilung auf die Separation mithilfe von porösen Membranen.



**Abb. 2-2: Übersicht des Aufbaus von Polymermembranen. Adaptiert nach (Baker 2012).**

Dichte Membranen stellen in ihrer Struktur einen Film dar, durch den Teile des Fluides aufgrund eines Gradienten des chemischen oder elektrischen Potentials diffundieren. Beide Membrantypen lassen sich nach Abb. 2-2 neben ihrer Porosität auch in ihrer Homogenität unterscheiden.

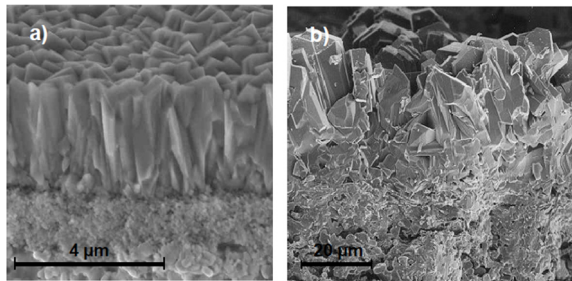
Neben symmetrischen Membranen existieren weiterhin asymmetrische beziehungsweise anisotrope Membranen. Diese weisen eine dünne, aktive Trennschicht und eine poröse Stützschrift auf. Dabei erfolgt die Herstellung der anisotropen Membran entweder durch Phaseninversion nach Loeb und Sourirajan oder als Beschichtung einer Stützschrift mit einer Polymertrennschicht als Kompositmembran (Loeb und Sourirajan 1964; Melin und Rautenbach 2007; Baker 2012). In den in Abb. 2-3 dargestellten Querschnitten beider anisotropen Membrantypen sind deutlich die Unterschiede im Aufbau zwischen Trenn- und Stützschrift zu erkennen. Der Permeatfluss durch eine Membran ist umgekehrt proportional zur Membrandicke. Daher werden heute fast ausschließlich asymmetrische Polymermembranen eingesetzt, bei denen die poröse Stützschrift einen deutlich kleineren Stofftransportwiderstand darstellt (Baker 2012). Dies gilt auch für die beiden in den Abschnitten 4 und 5 eingesetzten Membranen.



**Abb. 2-3: Querschnitt durch eine typische Polymermembran. Adaptiert nach (Melin und Rautenbach 2007).**

Membranen aus Keramiken, beispielsweise für die Pervaporation, werden in der Regel aus amorphem Siliciumdioxid und Zelluloseacetat gefertigt. Sie weisen im Gegensatz zu Polymeren eine deutlich höhere Beständigkeit gegen hohe Temperaturen und Säuren auf. Aufgrund ihrer offenporigen Strukturierung können zudem höhere Flüsse erreicht werden. Keramische Membranen sind chemisch inert und zeigen somit keinerlei Beeinflussung durch pH-Schwankungen und schwellen oder plastifizieren nicht bei starken Veränderungen der Feedkonzentration. Zeolithmembranen bestehen aus

kristallinen Alumosilikaten mit einer außerordentlich engen Porengrößenverteilung aufgrund einer regelmäßigen Kristallstruktur (siehe Abb. 2-4). Sie fungieren daher häufig als Molsieb oder Adsorbent, können aber auch aufgrund des sehr selektiven Sorptions- und Diffusionsprozesses für die Pervaporation verwendet werden. Ein wesentlicher Nachteil gegenüber den übrigen anorganischen Membranmaterialien ist die Tatsache, dass sie nur geringfügige Beständigkeit im sauren Milieu aufweisen. Allgemein sind keramische Membranen im Vergleich zu Polymermembranen sowohl in der Fertigung teurer als auch bei der Formgebung schwieriger. Letzteres ist vor allem bei Wahl der Modulgeometrie zu berücksichtigen, da beispielsweise Kissen- und Taschenmodule nicht oder nur unter großem Aufwand mit keramischen Membranen realisierbar sind.



**Abb. 2-4: REM-Aufnahme der Zeolith-Kristallstruktur. Adaptiert nach (Melin und Rautenbach 2007).**

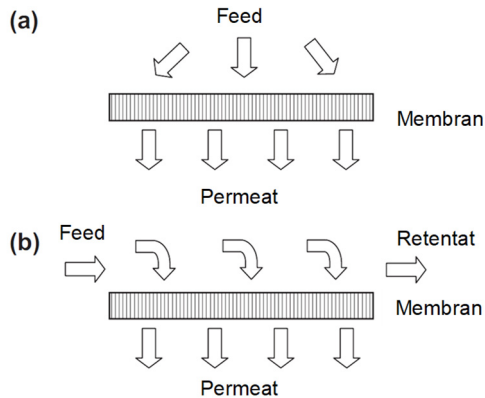
Eine Übersicht gängiger Membranmaterialien liefert Tabelle 2-1.

**Tabelle 2-1: Auflistung unterschiedlicher kommerziell verfügbarer Membranmaterialien (Melin und Rautenbach 2007).**

<b>Modifizierte/natürliche Materialien und Polymere</b>	<b>Anorganische Materialien</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• (regenerierte) Cellulose (RC), Celluloseacetat (CA), Cellulosenitrat (CN)</li> <li>• Polyamide (PA) (zum Beispiel Nylon)</li> <li>• Polyamidimid (PAI)</li> <li>• Polyacrylnitril (PAN)</li> <li>• Polybenzimidazol (PBI)</li> <li>• Polyester (PE)</li> <li>• Polycarbonat (PC)</li> <li>• Polyetherimid (PEI)</li> <li>• Polypropylen (PP)</li> <li>• Polysulfon (PS), Polyethersulfon (PES)</li> <li>• Polytetrafluorethylen (PTFE)</li> <li>• Polyvinylalkohol (PVA)</li> <li>• Polydimethylsiloxan (PDMS)</li> <li>• Polyvinylidenfluorid (PVDF)</li> <li>• Polyphenylensulfid (PPS)</li> <li>• Polyvinyltrimethylsilan (PVTMS)</li> <li>• Polyphenylenether (PPE)</li> <li>• Polyphenylen (PPP)</li> <li>• Polyimid (PI)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Zeolithe</li> <li>• Aktivkohle</li> <li>• Aluminiumoxid (<math>\text{Al}_2\text{O}_3</math>)</li> <li>• Titandioxid</li> <li>• Zirkonoxid (<math>\text{ZrO}_2</math>)</li> <li>• Glas</li> </ul>

## 2.2 Modultypen

Membrantrennverfahren können in der Regel mit zwei unterschiedlichen Betriebsweisen ausgeführt werden: als Dead-end- oder auch Normalflussfiltration (NFF) und als Cross-flow- oder auch Tangentialflussfiltration (TFF). Beide Varianten sind in Abb. 2-5 schematisch dargestellt. Feedstrom und Triebkraft sind bei der NFF senkrecht zur Membranoberfläche gerichtet. Die zurückgehaltenen Komponenten bauen eine Deckschicht auf, die den Permeatfluss verringert. Nach Spülung des Moduls und dem damit einhergehenden Entfernen der Deckschicht kann der Prozess von neuem begonnen werden. Dabei kann der Prozess entweder mit konstantem Feeddruck bis zum minimalen Permeatfluss oder mit konstantem Permeatfluss unter Druckerhöhung bis zum Druckmaximum gefahren werden (Melin und Rautenbach 2007).

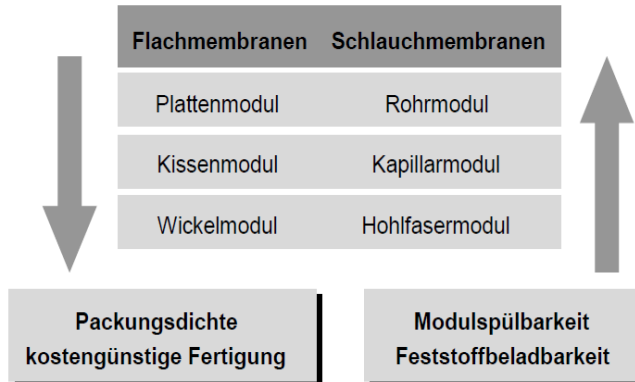


**Abb. 2-5: Dead-end- oder Normalflussfiltration (NFF) (a) gegenüber Cross-flow- oder Tangentialflussfiltration (TFF) (b). Adaptiert nach (Charcosset 2012).**

Bei der TFF ist der Feedstrom orthogonal zur Triebkraft. Damit überströmt das Feed die Membran parallel zur Oberfläche. Durch die Scherkräfte, die durch die Querüberströmung der Membran bedingt sind, wird die durch die Triebkraft entstehende Deckschicht verringert. Somit ergibt sich bei der TFF ein elementares Zusammenspiel zwischen dem Stofftransport zur Membranoberfläche aufgrund der Triebkraft und dem Rücktransport in die Kernströmung. Nachteilig gegenüber der NFF ist der höhere Energiebedarf infolge der Überströmung der Membran. Beide in den Abschnitten 4 und 5 eingesetzten Membrantrennverfahren werden als TFF betrieben.

Die Auswahl der optimalen Modulgeometrie hat sowohl bei der NFF als auch bei der TFF einen wesentlichen Einfluss auf die spätere Prozessleistung. Abb. 2-6 listet die gängigen Bauformen von Membranmodulen der TFF auf. Dabei wird in zwei Kategorien unterschieden. Platten-, Kissen- und Spiralwickelmodule verwenden Flachmembranen. Rohr-, Kapillar- und Hohlfasermodule verwenden hingegen zylindrische Membranen beziehungsweise Schlauchmembranen. Beide Kategorien lassen sich hinsichtlich ihrer Packungsdichte und Herstellkosten, sowie ihrer Spül- und Feststoffbeladbarkeit einstufen. Als Packungsdichte wird das Verhältnis der Membranfläche zum Volumen des Moduls bezeichnet. Beispiele für die

Packungsdichte sind bis zu  $200 \text{ m}^2/\text{m}^3$  für Rohr-,  $400 \text{ m}^2/\text{m}^3$  für Platten-, bis zu  $1.000 \text{ m}^2/\text{m}^3$  für Wickel- und bis zu  $10.000 \text{ m}^2/\text{m}^3$  für Hohlfasermodule (Melin und Rautenbach 2007). Die Feststoffbeladbarkeit beschreibt die Gefahr einer möglichen Verblockung der Kanäle.



**Abb. 2-6: Übersicht der Modulbauformen für TFF-Module. Adaptiert nach (Melin und Rautenbach 2007).**

Rohrmodule werden häufig im Falle keramischer Membranmaterialien verwendet. Sie zeichnen sich wegen ihrer einfachen Geometrie durch sehr gute Spülbarkeit und niedrige Druckverluste aus. Wesentlicher Nachteil von Rohrmodulen ist die vergleichsweise geringe Membranfläche pro Volumen. Daher werden häufig, ähnlich Rohrbündelwärmetauschern, Rohre in vielfacher Zahl in einem Edelstahlgehäuse zusammengefasst. Dabei erfolgt der Feedstrom durch das Rohrinne. Der Permeatstrom sammelt sich außerhalb der Röhren und wird abgeführt. Diese Konstruktion bietet darüber hinaus den Vorteil, dass durch einen beheizten Trägerstrom im Permeatkanal bei der Pervaporation das Modul nahezu isotherm gefahren werden kann (Melin und Rautenbach 2007). Hohlfasermodule weisen deutlich geringere Durchmesser als Rohrmodule auf. Im Gegensatz zu Rohrmodulen kann bei Hohlfasermodulen die Zugabe des Feeds mantelseitig oder über das Hohlfaserinnere erfolgen (Baker 2012).



Die wesentlichen Bestandteile eines Plattenmoduls sind die Flachmembran, eine Unterstützungsplatte für die Membran und Strömungsführung, die Dichtungen zwischen den einzelnen Plattenelementen sowie eine Vorrichtung zum Verspannen und Zusammenhalten der Konstruktion (Goedecke 2006). Sie zeichnen sich durch eine einfache Konstruktionsweise und, im Gegensatz zu Rohrmodulen, durch höhere Packungsdichten aus. Durch spezielles Verschalten ist es möglich entweder das Permeat aller Flachmembranen eines Moduls vereint zu sammeln oder getrennt abzuziehen. Einzelne fehlerhafte Flachmembranen können bei Bedarf jeweils ausgetauscht werden. Nachteile von Plattenmodulen sind die hohe Anzahl an Dichtungen, die damit einhergehenden hohen Austausch- und Wartungskosten sowie die geringen Toleranzen, die beim Zusammenbau der Schichten einzuhalten sind. Bei nicht optimalen Strömungsumlenkungen können zudem Druckverluste auftreten (Melin und Rautenbach 2007). Bei Modulen mit Flachmembranen können des Weiteren Gewebe im Kanal verbaut werden, die ein Berühren der sich gegenüberliegenden Membranflächen verhindern. Diese Gewebe werden auch Screens oder Spacer genannt. Die eingesetzten Gewebe beeinflussen zudem deutlich die Strömung im Kanal, und damit den Stofftransport auf der Membranoberfläche. Eine detaillierte Betrachtung des Einflusses von Geweben auf den Stofftransport bei der Ultrafiltration von Proteinen erfolgt in Abschnitt 5. Bei Wickelmodulen werden alternierend Flachmembran und Gewebe um ein Permeatsammelrohr gewickelt (Melin und Rautenbach 2007). Abb. 2-7 zeigt den Aufbau eines Wickelmoduls. Bei Wickelmodulen wird das Feedgemisch an der Stirnfläche des durch die Wicklung runden Moduls eingeleitet und durchströmt dieses in Längsrichtung. Plattenmodule verfügen über Verteilerplatten, die das Feedgemisch auf die übereinander angeordneten Feedkanäle verteilen. Analog dazu wird das Permeat aller Permeatkanäle gesammelt und mithilfe der Verteilerplatten über einen oder zwei Permeatausgänge abgeführt. Bei Wickelmodulen strömt das Permeat hingegen spiralförmig in das perforierte Permeatsammelrohr. Durch die Wicklung lassen sich große Packungsdichten realisieren, jedoch können nur Flachmembranen

verbaut werden, die sich verschweißen oder verkleben lassen (Melin und Rautenbach 2007). Des Weiteren erschwert der Aufbau die Reinigbarkeit der Module.

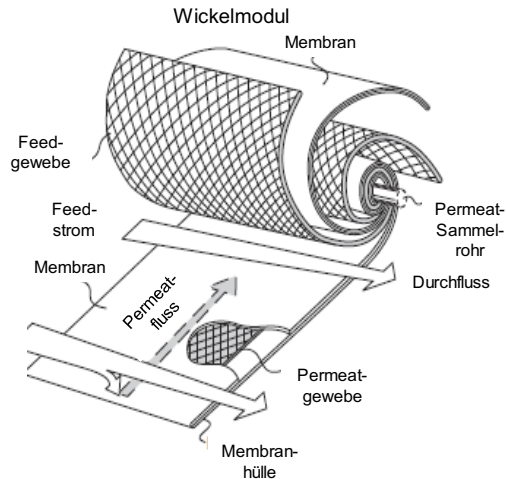


Abb. 2-7: Schematische Darstellung eines Wickelmoduls. Adaptiert nach (Baker 2012).

## 2.3 Grundlagen und Klassifizierungen der Membrantrenntechnik

Membrantrennverfahren lassen sich nach Triebkraft, Trennmechanismus, Phasen oder Porengröße beziehungsweise abzutrennender Partikelgröße klassifizieren. Eine Einteilung der Membrantrennverfahren nach der Partikelgröße ist in Abb. 2-8 aufgeführt. Ausgehend von Makropartikeln im Mikrometerbereich bis hin zu Salzen sind dabei die Einsatzgebiete der Membranverfahren mit hydraulischem Druck als Triebkraft aufgezeigt. Mikrofiltrationsmembranen finden demnach in der Filtration von Mikro- und Makropartikeln sowie Bakterien und Pilzen Anwendung. Daher werden Mikrofiltrationen häufig in der F&B- (englisch Food & Beverage) sowie in der Pharmaindustrie als Sterilfilter eingesetzt. Hydrophobe Membranen werden dabei für die Sterilfiltration von Luft oder Gasen, hydrophile Membranen hingegen von wässrigen Lösungen, genutzt. In Sterilfiltern sind typischerweise Membranen mit  $0,1\ \mu\text{m}$  oder  $0,2\ \mu\text{m}$  Porengröße verbaut. Die Porengröße

basiert dabei auf aufgestellten Standards in der Entfernung von Mikroorganismen. 0,2 µm- Filter basieren dabei beispielsweise auf der Entfernung von  $10^7$  koloniebildender Einheiten von *Brevimunda Diminuta* pro  $\text{cm}^2$  Membranfläche (van Reis und Zydneý 2007; Helling et al. 2017).

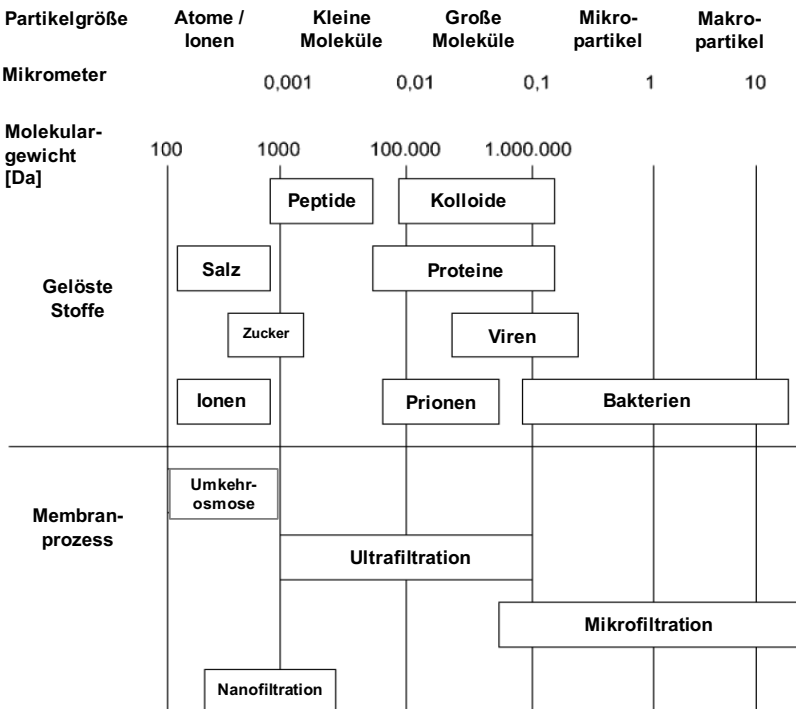


Abb. 2-8: Schematische Darstellung gelöster Stoffe unterschiedlicher Größe sowie der zugehörigen Membrantrennverfahren. Adaptiert nach (Mulder 1996).

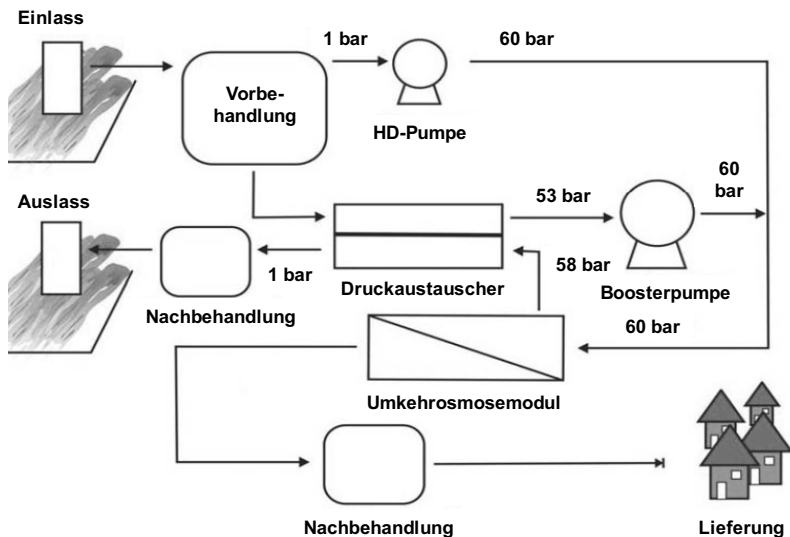
Bei der Herstellung von Bier werden Mikrofiltrationsmembranen zur Entfernung der Hefe und zur Sterilfiltration verwendet (Zeman und Zydneý 1996). In der biopharmazeutischen Herstellung von monoklonalen Antikörpern (mAb) werden Sterilfilter im Upstream Processing (USP) und Downstream Processing (DSP) zur Filtration von Fermentationsmedien, Gasen, Puffern als auch dem Produkt eingesetzt. Die gängigste Bauform für Sterilfilter sind Code 7 Filterkerzen. Das Code 7 Design nutzt dabei zwei O-Ringe und einen Doppelbajonettverschluss auf der offenen Seite. Mikrofiltrationsmembranen können im USP des Weiteren

bei der Perfusion oder als Alternative beziehungsweise Ergänzung zur Tiefenfiltration oder Zentrifugation in der Zellernte eingesetzt werden. Beiden Einsatzgebieten liegt zugrunde, dass mit Mikrofiltrationsmembranen Zellen und Zellbestandteile zurückgehalten werden und der Antikörper durch die Membran permeiert. Ultrafiltrationsmembranen ermöglichen die Filtration von Kolloiden, Proteinen und Viren. Eine detailliertere Betrachtung von Ultrafiltrationsprozessen erfolgt in Abschnitt 2.4.

Die Umkehrosmose eignet sich zur Abtrennung von gelösten Salzen aus wässrigen Lösungen. Aus diesem Grund findet sie breite Anwendung bei der Meerwasserentsalzung zur Trinkwassergewinnung. Ein Fließbild eines solchen Prozesses ist in Abb. 2-9 dargestellt. In einer Vorbehandlung wird das Meer- oder Brackwasser von Partikeln befreit und der pH-Wert justiert. Des Weiteren werden Additive hinzugefügt, um Fouling zu verhindern. Bei der Meerwasserentsalzung beträgt der Feeddruck zwischen 55 und 68 bar (Fritzmann et al. 2007). Zur Energierückführung werden Druckaustauscher beim Retentatstrom genutzt. Die eingesetzten Membranen haben eine Retention von Salzen von 98 - 99,5 % (Fritzmann et al. 2007). Das Permeat wird in der Nachbehandlung nach Trinkwasserrichtlinien remineralisiert und desinfiziert. Die größten gebauten Umkehrosmoseanlagen haben dabei Membranflächen von 1 - 2 Millionen m<sup>2</sup> (Baker 2012). Die Umkehrosmose kann ebenfalls als Alternative zur Evaporation bei der Produktion von Saftkonzentrat eingesetzt werden. Hierbei werden im Gegensatz zur Evaporation keine Aromen durch hohe Temperaturen zersetzt (Cheryan und Alvarez 1995).

Die Nanofiltration befindet sich im Übergangsbereich zwischen Ultrafiltration und Umkehrosmose. Sie wird gelegentlich in der Literatur nicht als eigenständige Grundoperation angesehen. Nanofiltrationsmembranen eignen sich beispielsweise für die Abtrennung von Zucker oder polyvalenten Ionen aus wässrigen Lösungen oder auch zur Aufkonzentrierung von Antibiotika in deren Produktion (van Reis und Zydney 2007). Die Entwicklung von lösemittelbeständigen Membranen ermöglicht zudem die Organic Solvent Nanofiltration (OSN) mit Einsatzgebieten in der Spezialchemie oder

pharmazeutischen Industrie (Marchetti et al. 2014). Aufgrund der stetig abnehmenden Partikelgröße, in Abb. 2-8 von rechts nach links, und damit abnehmender Porengröße der Membran, steigt die notwendige hydraulische Druckdifferenz zur Ermöglichung eines Permeatflusses. Tabelle 2-2 listet die Druckbereiche der vier druckgetriebenen Membrantrennverfahren, die Phasen und die Triebkräfte typischer Membran- und Modultypen sowie Anwendungsbereiche der gängigen Membranprozesse auf.



**Abb. 2-9: Vereinfachte Darstellung eines Umkehrosmoseprozesses zur Entsalzung. Adaptiert nach (Fritzmann et al. 2007).**

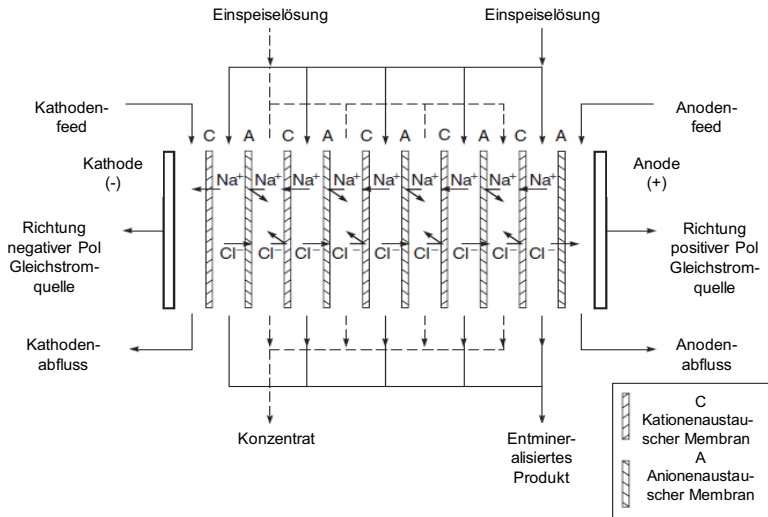
Neben den druckgetriebenen Prozessen sind die Membranprozesse Dialyse, Elektrodialyse, Pervaporation und Gaspermeation aufgeführt. Die Dialyse ist aufgrund ihrer verbreiteten medizinischen Anwendung als künstliche Niere wohl das bekannteste Membrantrennverfahren. Heute werden hierbei Hohlfasermodule eingesetzt, bei denen das Blut im Tangentialfluss durch die Fasern geleitet wird. Das Permeat wird dabei im Gegenstrom mit einer isotonischen Lösung, dem Dialysat, durchströmt. Dabei werden Metaboliten wie Harnstoff und Kreatinin aus dem Blut entfernt und in das Dialysat aufgenommen. Nach den Kriterien Membranfläche und Wert der produzierten Membranen ist

die Dialyse die weltweit verbreitetste Anwendung der Membrantrenntechnik (Baker 2012).

**Tabelle 2-2: Übersicht der gegenwärtigen Membrantrennverfahren. Adaptiert nach (Melin und Rautenbach 2007).**

<b>Verfahren</b>	<b>Phasen</b>	<b>Triebkraft</b>	<b>Membran- typ</b>	<b>Modul- typen</b>	<b>Typ. Anwen- dungen</b>
Mikrofiltration	(l)/(l)	hydr. Druck- differenz bis zu 4 bar	Anisotrope poröse Membran	Rohr Hohlfaser Platten	Sterilfiltration von Luft und wässrigen Lösungen
Ultrafiltration	(l)/(l)	hydr. Druck- differenz bis zu 10 bar	Anisotrope poröse Membran	Rohr Hohlfaser Platten	Konzentrieren, Diafiltrieren und Fraktionieren makro- molekularer, wässriger Lösungen
Nanofiltration	(l)/(l)	hydr. Druck- differenz bis zu 60 bar	Anisotrope poröse oder dichte Membran	Wickel Platten	Fraktionierung von gelösten Stoffen in wässrigen und organischen Lösungen
Umkehr- osmose	(l)/(l)	hydr. Druck- differenz bis zu 200 bar	Anisotrope dichte Membran	Wickel Platten	Meerwasser- entsalzung, Wasser- aufbereitung
Dialyse	(l)/(l)	Konzen- trationsdiff.	Symme- trische dichte Membran	Hohlfaser	Künstliche Niere
Elektro- dialyse	(l)/(l)	El. Feld	Symme- trische dichte Membran	Platten	Abtrennung von Ionen aus wässrigen Lösungen
Per- vaporation	(l)/(g)	Partialdruck- diff.	Anisotrope dichte Membran	Rohr Platten	Absolutierung von Wasser oder Organika
Gas- permeation	(g)/(g)	Partialdruck- diff.	Anisotrope dichte Membran	Hohlfaser	Trennung von Gas- gemischen

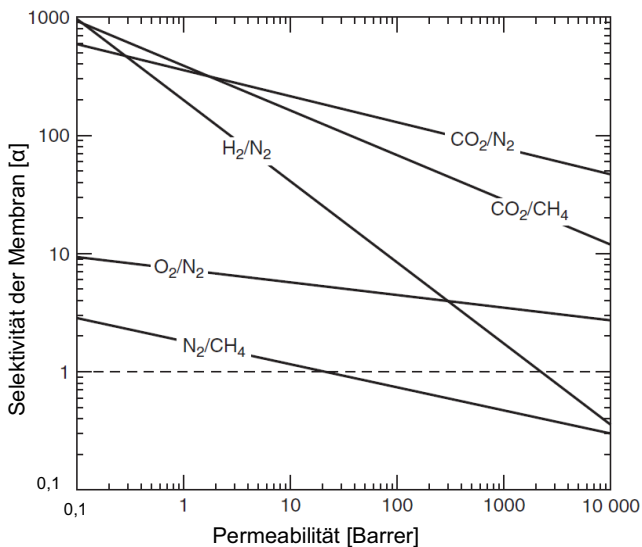
Die Elektrodialyse kann zur Abtrennung von Ionen aus Lösungen verwendet werden (Melin und Rautenbach 2007). Dabei werden an der Oberfläche geladene Membranen in Stacks eingesetzt. Abb. 2-10 zeigt dabei den Aufbau eines Elektrodialyseprozesses inklusive des Stacks und der Anordnung der Elektroden.



**Abb. 2-10: Schematische Darstellung eines Elektrodialyseprozesses. Adaptiert nach (Baker 2012).**

Durch Anlegen eines elektrischen Feldes durch eine Gleichstromquelle bewegen sich die An- und Kationen zur jeweiligen Elektrode. Dabei können Anionen die positiv und Kationen die negativ geladenen Membranen passieren. Umgekehrt werden sie jedoch von Membranen mit Oberflächenladungen des gleichen Vorzeichens abgestoßen. Dadurch entstehen alternierend Kanäle mit konzentrierter salzhaltiger Lösung und das salzarme Diulat. Gaspermeationsprozesse haben sich in vielen Bereichen als Alternative zur Destillation oder Druckwechseladsorption etabliert. Technisch relevante Applikationen stellen die Trennung von Wasserstoff und Stickstoff in der Purgegas-Rückgewinnung von Wasserstoff bei der Ammoniaksynthese, die Trennung von Sauerstoff und Stickstoff bei der Gewinnung von Stickstoff aus Luft und die Trennung von Kohlenstoffdioxid aus Erdgas dar. Eine mögliche

weitere Anwendung ist die Abtrennung von Kohlenstoffdioxid aus den Rauchgasen von Kraftwerken bei der CO<sub>2</sub>-Speicherung (Baker 2012). Die Dampfpermeation ist eine Variante der Pervaporation bei der das Feedgemisch vor dem Einleiten in das Membranmodul verdampft wird. Dies kann sich bei aggressiven Flüssigkeiten vorteilhaft auf die Lebensdauer der Membran auswirken. Ist das Produkt angereicherter Bestandteil des Kopfprodukts der Destillation, liegt bei der Verschaltung der Destillation mit der Dampfpermeation zu einem Hybridprozess das Gemisch bereits gasförmig vor. Daher wird die Dampfpermeation häufig mit einer Destillation zu einem Hybridverfahren verschaltet.



**Abb. 2-11: Obere Grenze des Robeson-Plots für kommerziell verfügbare Gaspermeationsprozesse. Die Einheit Barrer entspricht dabei  $10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$ . Adaptiert nach (Baker 2012).**

Ein wesentliches Werkzeug bei der Betrachtung von Gaspermeationen stellt der Robeson-Plot dar. Dabei wird die Selektivität gegen die Permeabilität eines Membranmaterials aufgetragen. Die obere Grenze stellt dabei eine Verknüpfung zwischen den bestmöglichen Materialien für die Trennung zweier Gase dar (Baker 2012). Die oberen Grenzen des Robeson-Plots für kommerziell



interessante Gaspermeationsprozesse sind in Abb. 2-11 dargestellt. Hierbei wird der Kompromiss zwischen einer hohen Selektivität sowie einer hohen Permeabilität und damit hohen Flussraten verdeutlicht. Kommerziell eingesetzte Membranen sind fast ausschließlich dichte Membranen, so dass sich der Stofftransport mit dem Lösungs-Diffusions-Modell beschreiben lässt.

### **2.4 Ultrafiltration**

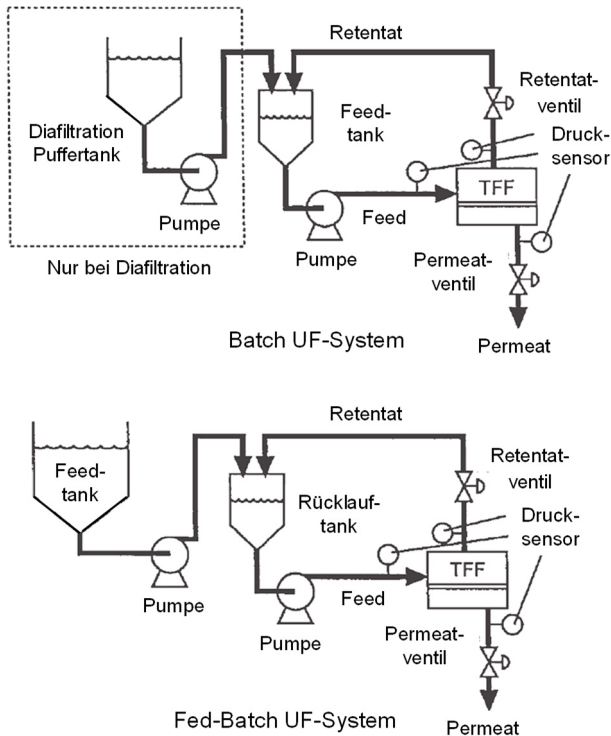
Die Ultrafiltration ist ebenso wie die Mikrofiltration ein druckgetriebenes Verfahren, bei dem poröse Membranen eingesetzt werden. Ultrafiltrationen finden Anwendung in der Biotechnologie, der pharmazeutischen Verfahrenstechnik, der Lebensmittel- und Getränkeindustrie oder der Wasseraufbereitung (Melin und Rautenbach 2007; Baker 2012; Cheryan und Alvarez 1995; Cheryan 1998; Zeman und Zydney 1996; van Reis und Zydney 2007). In der biopharmazeutischen Industrie werden Ultrafiltrationsmembranen als Tangentialflussfiltration (UF TFF) zur Aufkonzentrierung und Diafiltration von Proteinen verwendet. Hierzu zählen monoklonale Antikörper, das Blutgerinnungsmittel Faktor VIII und Proteine, die als API für Hepatitis B- oder Keuchhustenimpfstoff Anwendung finden (Wang 2001). Einsatzgebiete von UF TFF Systemen sind hierbei die Volumenreduktion, die Diafiltration vor Chromatographieschritten und die Formulierung. Bei monoklonalen Antikörpern beträgt die finale Konzentration nach der Formulierung, aufgrund der Verabreichung an den Patienten durch subkutane Injektion, ca. 200 g/L (Shire et al. 2010; Zydney 2016).

Typische Membranmaterialien sind dabei Polysulfon, Polyethersulfon, regenerierte Zellulose und Zelluloseacetat (Zydney und Kuriyel 2000; van Reis und Zydney 2001). Die Proteinretention erfolgt bei konventionellen Ultrafiltrationsprozessen größenbasiert. Bei Ultrafiltrationsmembranen wird dabei der Molecular Weight Cutoff (MWCO) in der Regel für 90 %-Retention angegeben. Für eine nahezu hundertprozentige Retention ist ein drei- bis fünfmal kleinerer MWCO im Vergleich zum Molekulargewicht des Zielproteins zu wählen. Logischerweise führt ein kleinerer MWCO bei gleichem TMP

(Transmembrandruck) zu geringeren Permeatflüssen. Der MWCO liefert dabei keine Aussage über die Porengrößenverteilung. Auch das Molekulargewicht eines Proteins liefert allein keine Information über dessen Geometrie, so dass Laborversuche zur Ermittlung der Retention unabdingbar sind. Für UF TFF-Prozesse liegen die Retentionen für das Zielprotein aufgrund dessen hohen Preises bei > 99 % (van Reis und Zydney 2007). Als Modultypen werden für Ultrafiltrationen zur Aufkonzentrierung oder Pufferaustauschs Plattenmodule, auch Kassetten genannt, oder Hohlfasermodule verwendet. Beide ermöglichen eine gute Sanitisierbarkeit durch Clean-in-Place (CIP), wobei Hohlfasermodule durch ihren Aufbau auch durch Dampf sterilisierbar (Steam-in-Place oder SIP) und rückspülbar sind. Rückspülen (englisch backflush) bezeichnet dabei die Reinigung beziehungsweise Spülung des Moduls von der Permeat- auf die Feedseite, um Ablagerungen auf der Membran zu entfernen. Beide Modultypen ermöglichen prinzipiell eine lineare Skalierbarkeit. Dabei ist bei konstanter Kanallänge die Vergrößerung der Membranfläche durch Addition weiterer paralleler Fasern oder Kanäle möglich (van Reis und Zydney 2007).

Der Permeatfluss von Ultrafiltrationsprozessen wird deutlich von Konzentrationspolarisationseffekten beeinflusst (van Reis und Zydney 2007). Konzentrationspolarisation und das zugehörige Stagnant-Film-Modell werden in Abschnitt 3.2.2 im Detail vorgestellt. Aufgrund der Verwendung von Geweben in Plattenmodulen lässt sich der Stofftransport durch den Eintrag an Turbulenz verbessern, was einen Vorteil gegenüber Hohlfasermodulen darstellt (van Reis und Zydney 2007). Dabei ist zwischen Modulkonfigurationen mit Geweben (englisch screened channel, SC) und Kanälen mit hängendem Gewebe (englisch suspended-screened channel, SSC) zu unterscheiden (Lutz et al. 2017; Thiess et al. 2017). SC verfügen über ein Gewebe zwischen den gegenüberliegenden Membranen. Das eingesetzte Gewebe gibt dabei die Kanalhöhe vor. Bei Kassetten mit SSC gibt es zwischen Membran und Gewebe noch einen Abstand, das Gewebe „hängt“ im Kanal. Dieses wird durch den Einbau von Rahmen zwischen Membran und Gewebe an der Kanalwand erreicht (siehe Abschnitt 5.2). SSC werden aufgrund der geringeren

Druckverluste primär bei hochviskosen Stoffsystemen eingesetzt (Lutz et al. 2017). Die Untersuchung des Stofftransports und Druckverlustes für Leerkänäle, SC (Da Costa et al. 1994) und SSC (Thiess et al. 2017), ermöglicht dabei über die Membranfläche und notwendige Pumpenleistung eine Kostenoptimierung des Ultrafiltrationsprozesses.



**Abb. 2-12: Batch und Fed-Batch als Prozesskonfigurationen von Tangentialfluss-filtrationen mit Ultrafiltrationsmembranen. Adaptiert nach (Zydney und Kuriyel 2000).**

Der Betrieb von UF TFF Systemen erfolgt in der Regel als Batch- oder Fed-Batch-Konfiguration. Beide Konfigurationen sind in Abb. 2-12 als Fließbilder dargestellt. Bei beiden Betriebsweisen wird das Feed mithilfe der Feedpumpe in das Modul gefördert. Des Weiteren wird das Retentat in den Feedtank rezykliert (englisch recirculation loop). Üblicherweise werden UF TFF Prozesse bei konstantem Retentat- oder Transmembrandruck gefahren, was über ein mit

der Prozessautomatisierung gekoppeltes Regelventil realisiert wird (van Reis und Zydney 2007). Durch Abführen des Permeats verringert sich im Batchbetrieb das Feedvolumen. Im Fed-Batchbetrieb wird zwischen Feed- und Rezykliertank unterschieden. Das Retentat wird hier in den Rezykliertank zurückgeführt. Über eine zweite Pumpe wird Feed aus dem Feedtank in den Rezykliertank hinzu dosiert. Um Volumen beziehungsweise Masse im Rezykliertank konstant zu halten, wird die Dosierung über den Permeatfluss geregelt. Im Vergleich zum Batchbetrieb ermöglicht der Fed-Batchbetrieb höhere Konzentrationsfaktoren und bessere Durchmischung, jedoch auf Kosten von längerer Prozessdauer (Zydney und Kuriyel 2000).

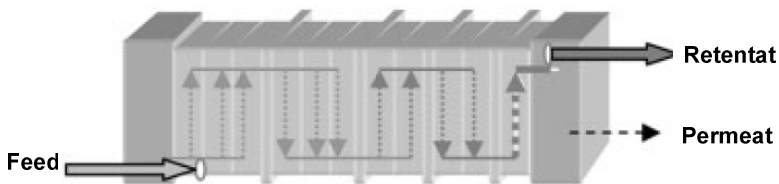
Eine Alternative zu den beiden vorgestellten Betriebsweisen stellt die Single Pass Tangential Flow Filtration (SPTFF) dar. Hierbei handelt es sich um eine kontinuierliche Filtration, bei der auf ein Rezyklieren des Retentats verzichtet wird. Vorteilhaft ist dabei die produktschonende Betriebsweise, da die Proteine nur einmal über die Feedpumpe gefördert werden, was Aggregatbildung und Denaturierung verringern kann (Zydney 2016). Weitere Vorteile sind kleinere Hold-up und Spülvolumina (Casey et al. 2011). Um die Lineargeschwindigkeit im Kanal trotz abnehmender Cross-flow-Rate hochzuhalten, werden wie in Abb. 2-13 in dargestellt die Anzahl an Feedkanälen in Durchflussrichtung stetig weniger. Insbesondere bei hochviskosen Medien stellt der Druckverlust in SPTFF-Modulen eine Herausforderung dar.

Die Diafiltration von Proteinen wird äquivalent zum Fed-Batch durchgeführt, jedoch mit dem Unterschied, dass anstelle der Feedlösung der neue Puffer hinzudosiert wird. Im Vergleich zur Verdünnung mit dem neuen Puffer und anschließender Aufkonzentrierung zur ursprünglichen Konzentration, lässt sich hierbei Puffer einsparen. Bei der Wahl der Bulkkonzentration für die Diafiltration gibt es zwei Überlegungen. Auf der einen Seite führt ein Aufkonzentrieren vor der Diafiltration zu kleineren Diafiltrationsvolumen. Das Diafiltrationsvolumen entspricht dabei dem Verhältnis aus Puffervolumen zu Retentatvolumen. Auf der anderen Seite führt eine hohe Bulkkonzentration zu geringeren

Permeatflüssen und damit einer längeren Prozesszeit. Studien haben dabei die optimale Bulkkonzentration ergeben zu (Ng et al. 1976):

$$c_b = \frac{c_m}{e}, \quad (2-1)$$

mit der Bulkkonzentration  $c_b$  und der Konzentration an der Membranoberfläche  $c_m$ . Daraus folgt, dass der optimale Permeatfluss der Diafiltration dem Stofftransportkoeffizienten entspricht (siehe Abschnitt 3.2.2) (Ng et al. 1976; van Reis und Zydney 2007).

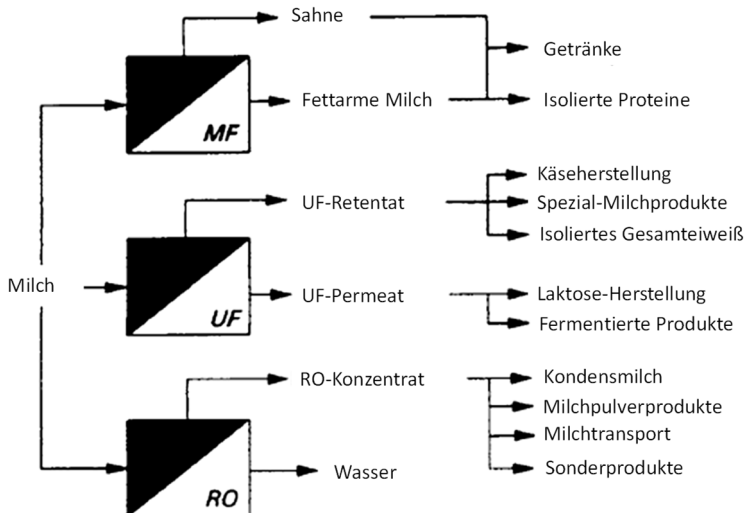


**Abb. 2-13: SPTFF-Modul. Adaptiert nach (Dizon-Maspat et al. 2012).**

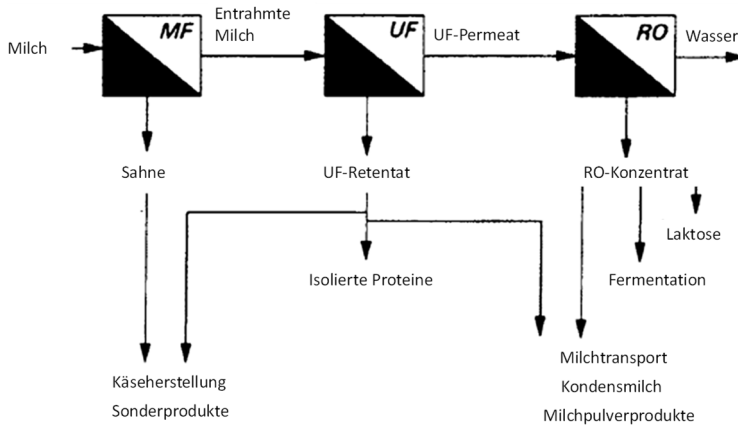
Der Vollständigkeit halber sei anbei auf die High Performance Tangential Flow Filtration (HPTFF) verwiesen. Van Reis et al. haben dabei die HPTFF entwickelt, um neben der Volumenreduktion oder des Pufferwechsels auch eine zweckmäßige Separation von Proteinen untereinander durchführen zu können (van Reis et al. 1997; Wang 2001; van Reis und Zydney 2007). Im Downstream Processing von Proteinen werden Ultrafiltrationsmembranen auch zur Virusfiltration eingesetzt. Dieser Schritt wird in der biopharmazeutischen Industrie auch Nanofiltration genannt und ist nicht mit der in dieser Arbeit aufgeführten Nanofiltration als Membrantrennverfahren zwischen Ultrafiltration und Umkehrosmose zu verwechseln. Die Virusfiltration wird im DSP als orthogonaler Prozessschritt zur Virusinaktivierung durch pH-Wertänderung oder Aufreinigungsmethoden wie Chromatographie oder Präzipitation eingesetzt (Wang 2001). Ähnlich wie bei Sterilfiltern wird bei Virusfiltern der LRV (englisch logarithmic reduction value) angegeben. Dieser ist bei Retroviren ( $\geq 50$  nm)  $\geq 6$  und bei Parvoviren ( $\geq 20$  nm)  $\geq 4$ . Aus diesem Grund existieren Virenfilter zur Abtrennung von Viren mit Virushülle (Retroviren) und unbehüllten Viren (Parvoviren) (van Reis und Zydney 2007). Um ein Verblocken der Virenfilter zu

verhindern, werden in der Regel Sterilfilter als Vorfilter eingesetzt. Typische Virenfilter sind die Kleenpak™ Nova Kapsulen von Pall und Virosart® Kapsulen von Sartorius Stedim Biotech. Hierbei handelt es sich um Filterkerzen, die als Normalflussfiltration betrieben werden. Alternativ bietet beispielsweise Merck Millipore Viresolve® Stacks zum Betrieb als Tangentialflussfiltration an.

Ultrafiltrationsprozesse finden heute große Anwendung in Molkereien, Käsereien und der Milchindustrie. Abb. 2-14 zeigt dabei die möglichen Anwendungsgebiete von Membrantrennverfahren in der milchverarbeitenden Industrie. Die Mikrofiltration kann dabei als Alternative zur Zentrifugation bei der Entrahmung von Milch eingesetzt werden (Cheryan und Alvarez 1995). Unter Zurückhaltung der Proteine und Fette permeieren Laktose und lösliche Salze aus Milch durch Ultrafiltrationsmembranen. Dadurch finden Ultrafiltrationen breiten Einsatz in der Produktion von Milchproteinen und Käse. Cheryan und Alvarez führen dabei als großtechnische Umsetzungen die Herstellung von Ricotta, Feta, Mozzarella und Cheddar auf (Cheryan und Alvarez 1995).



**Abb. 2-14: Schema der möglichen Membrantrennverfahren bei der Verarbeitung von Milch.**  
Adaptiert nach (Cheryan und Alvarez 1995).



**Abb. 2-15: Sequentielle Anwendung von Membrantrennverfahren in der Milchverarbeitung.**  
Adaptiert nach (Cheryan und Alvarez 1995; Cheryan 1998).

Zeman und Zydney listen die Anwendung von Ultrafiltrationsmembranen in Käse- und Molkereien als eine der größten Anwendungsgebiete für Membrantrennverfahren weltweit, mit typischen Membranflächen von 100 m<sup>2</sup> (Zeman und Zydney 1996). Umkehrosmose- beziehungsweise Nanofiltrationsmembranen können unter anderem zur Gewinnung von Laktose aus dem Permeat des Ultrafiltrationsschritts genutzt werden (siehe Abb. 2-15).

In der Getränkeindustrie kommen Ultrafiltrationen zur Klärung bei der Produktion von Säften oder Wein zum Einsatz. Die Klärung von Fruchtsäften wie Apfel-, Birnen-, Orangen- und Traubensaft wird heute hauptsächlich mithilfe von Ultrafiltrationen mit Ausbeuten von bis zu 97 % durchgeführt (Baker 2012). Dabei zeigt sich insbesondere die Klärung von Apfelsaft durch Ultrafiltrationsmembranen mit mehr als 700 errichteten Anlagen weltweit als sehr erfolgreich. Fast der gesamte US-amerikanische Bedarf an Apfelsaft wird mit dieser Methode geklärt (Baker 2012). Bei der Klärung von Fruchtsäften werden in der Regel Membranen mit einem Cut-off von 10 bis 50 kDa in Schlauch- oder Hohlfasermodule eingesetzt. Um bei hohen Konzentrationsfaktoren von 50 die Viskosität zu senken, wird der Ultrafiltrationsprozess bei 50 bis 55 °C durchgeführt (Baker 2012). Bei der Produktion von Wein können ebenfalls Membranverfahren eingesetzt werden.

Bei der Ultrafiltration von Traubenmost werden Kolloide, hochmolekulare Tannine, Polysaccharide und Mikroorganismen entfernt. Der letzte Punkt ist dabei hochinteressant, da aufgrund ihrer antibakteriellen Wirkung dem Wein in der Regel Sulfite hinzugegeben werden, die bei Menschen mit Asthma zu Unverträglichkeitsreaktionen führen können. Dies ist bei der Ultrafiltration des Mosts vor der Fermentation nicht notwendig (Cheryan 1998). Nach der Fermentation und vor der Lagerung kann ein Ultrafiltrationsschritt durchgeführt werden, um Hefe und Proteine, die zu einer Trübung des Weins führen können, zu entfernen. Klassisch werden bei der Weinherstellung zur Entfernung der Trübungsproteine Bentonite als Schönungsmittel eingesetzt, die jedoch auch Geschmacksstoffe mit ausfällen können (Cheryan 1998). Als Alternative zur Zugabe des Schönungsmittels Gelatine und anschließendem Dekantieren, kann eine Ultrafiltration genutzt werden, um den Tanningehalt im Wein zu steuern (Cheryan 1998).

Ultrafiltrationen können ebenfalls bei der Wasseraufbereitung zur Produktion von Trinkwasser sowie Reinstwasser für die Halbleiter- und pharmazeutische Industrie eingesetzt werden. Wasser für Injektionszwecke (WFI) wird in Europa gesetzlich geregelt durch Destillation gewonnen, wohingegen in den USA und Japan auch die Umkehrosmose zulässig ist (Zeman und Zydney 1996). Im Gegensatz dazu werden in der Halbleiterindustrie Umkehrosmose und Ionentauscher eingesetzt. Tabelle 2-3 verdeutlicht, dass die Destillation in der Lage ist, sämtliche relevanten Stoffe nach den Regularien zu entfernen. Sie ist jedoch auch das teuerste Verfahren. Ultrafiltrationen können in der Reinstwasserherstellung und Trinkwasseraufbereitung zur spezifischen Entfernung von Partikeln, Kolloiden, Bakterien und Pyrogenen verwendet werden. In der Abwasseraufbereitung werden Ultrafiltrationsprozesse zur Filtration von Öltröpfchen in Emulsionen, von Polyvinylalkohol, Polyacrylaten und Carboxymethylcellulosen aus Prozessabwässern der Textilindustrie, Latex-Emulsionen sowie Flexodruckfarbe eingesetzt (Zeman und Zydney 1996; Cheryan 1998). Des Weiteren werden Ultrafiltrationsmembranen in der Aufbereitung von Solen, Säuren und Basen genutzt (Cheryan 1998).



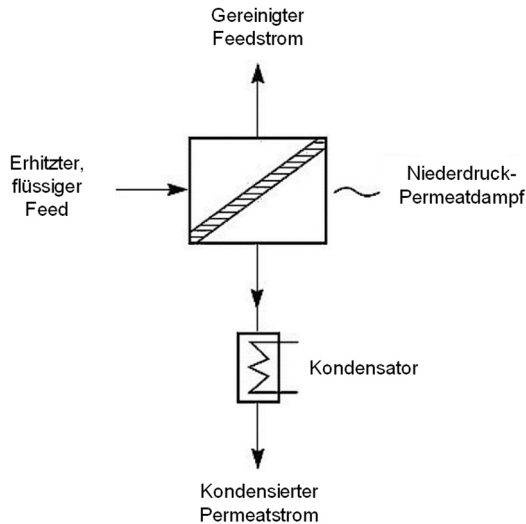
**Tabelle 2-3: Vergleich unterschiedlicher Verfahren zur Wasseraufbereitung (Zeman und Zydney 1996).**

Prozess	Abzutrennende Materie					
	Ionen	Organika	Gase	Partikel	Kolloide	Bakterien
RO	Ja	Ja		Ja	Ja	Ja
UF		(manche)		Ja	Ja	Ja
MF				Ja	(manche)	Ja
Destillation	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja
Ionenaustauscher	Ja	(manche)		(manche)		
Aktivkohle		Ja		(manche)		
Filtration		(manche)		Ja	(manche)	(manche)
Elektrodialyse	Ja					
Entgasung			Ja			

## 2.5 Pervaporation

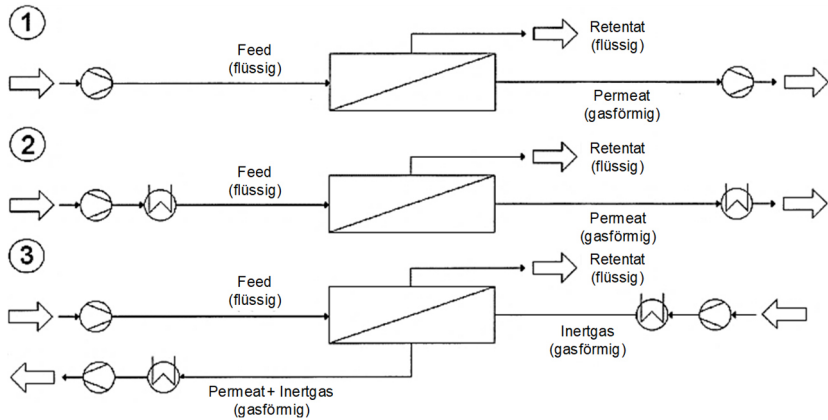
Extraktiv-, Druckwechsel- und Azeotroprektifikation werden trotz ihrer technischen Komplexität und ihres hohen Energieverbrauchs typischerweise als Grundoperationen zur Trennung von azeotropen Gemischen in der Industrie eingesetzt (Stichlmair und Fair 1998; Koch und Górak 2014). Die Energieeffizienz von etablierten wie auch neuentwickelten Prozessen gewinnt in einem globalisierten Markt stetig an Bedeutung (Hessel et al. 2012). Vor diesem Hintergrund wurden die Pervaporation und Dampfpermeation als Alternativen zu Rektifikationsprozessen entwickelt.

Die Pervaporation im Allgemeinen ist die teilweise Verdampfung eines flüssigen Gemisches durch eine selektiv wirkende Membran. Es handelt sich also um ein Verfahren der thermischen Trenntechnik. Die prinzipielle Verfahrensweise ist schematisch in Abb. 2-16 dargestellt. Das wesentliche Unterscheidungsmerkmal der Pervaporation im Vergleich zu den übrigen Membrantrennverfahren ist die Tatsache, dass von der Feed- zur Permeatseite ein Phasenwechsel vom Flüssigen zum Dampfförmigen stattfindet (Rautenbach und Albrecht 1982).



**Abb. 2-16: Vereinfachte Darstellung des allgemeinen Pervaporationsprozesses. Adaptiert nach (Baker 2012).**

Dabei werden gezielt solche Membranmaterialien verwendet, die einen besonders selektiven Transport der Komponenten durch die Membran ermöglichen. Auf diese Weise kann auf der Permeatseite bevorzugt die permeablere Komponente verdampft werden. Die Vorteile eines solchen Verfahrens gegenüber einer klassischen Destillation/Rektifikation sind zum einen die Umgehung (nicht Verlagerung) azeotroper Punkte sowie der geringere Energieaufwand durch ausschließliches Verdampfen des Permeats statt des gesamten Feeds (Schiffmann 2014). Die Unterteilung der verschiedenen Pervaporationsverfahren wird in der Regel anhand der Solvatationstendenz der verwendeten Membran getroffen. Die einfachste Unterteilung ist demnach in hydrophile und organophile Pervaporation. Die hydrophile Pervaporation war die erste großtechnische Umsetzung des Pervaporationsverfahrens mit dem Ziel der Ethanolabsolutierung. Unter diese Kategorie fallen aber auch alle anderen Prozesse, bei denen Lösungsmittel entwässert werden sollen. Seltener wird sie auch angewendet, um Gemische aus zwei oder mehr organischen Lösungsmitteln nach dem Grad ihrer Polarität zu trennen (Baker 2012).



**Abb. 2-17: Mögliche Unterteilung der Pervaporation in (1) Vakuum-Pervaporation, (2) Thermo-Pervaporation und (3) Sweep-Gas-Pervaporation. Adaptiert nach (Lipnizki et al. 1999).**

Die organophile Pervaporation hingegen ist in der Regel in der Abwasseraufbereitung anzutreffen. Oftmals dient sie der Entfernung letzter Aromatenbestandteile bereits aufbereiteter wässriger Lösungen. Sie kann ebenfalls in seltenen Fällen zur Auftrennung von Lösungsmittelgemischen nach dem Grad ihrer Unpolarität angewendet werden. Darüber hinaus findet sich vereinzelt die Einteilung der Pervaporation nach der Quelle der Triebkraft sowie dem Einsatz Triebkraft unterstützender Methoden. Eine in diesem Sinne mögliche Gliederung wäre:

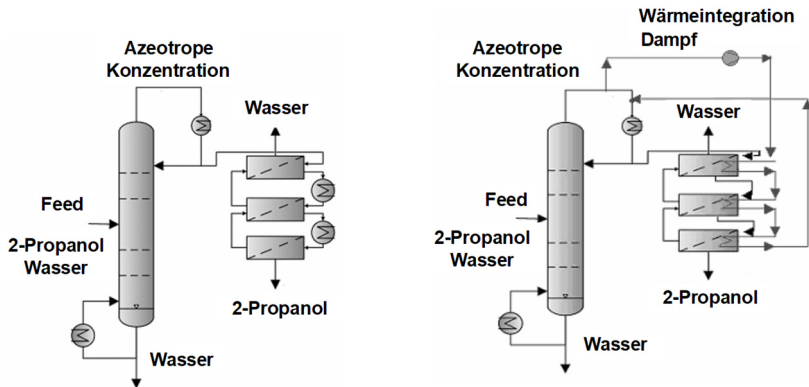
- Vakuum-Pervaporation,
- Thermo-Pervaporation und
- Sweep-Gas-Pervaporation (Lipnizki et al. 1999).

Der Vollständigkeit halber werden diese anhand Abb. 2-17 kurz erläutert. Die Triebkraft der Vakuum-Pervaporation ist der an der Permeatseite angelegte Unterdruck. Durch ihn kann die in der Membran gelöste Flüssigkeit verdampfen, wodurch mehr feedseitige Lösung von der Membran aufgenommen werden kann und so der Prozess stetig weiterläuft. Bei der Thermo-Pervaporation wird die Triebkraft durch eine gegenüber der Permeatseite deutlich höhere Feedtemperatur erzeugt. Sowohl die Diffusion durch die Membran als auch der

Dampfdruck der Komponenten steigen mit der Temperatur und somit auch der Permeatfluss.

Bei der Sweep-Gas-Pervaporation wird ein inertes Gas zum verbesserten Abtransport des Permeats in die Permeatkammer eingespeist. Durch Erhitzen des Inertgases kann zudem die notwendige Verdampfungsenthalpie bereitgestellt werden, und eine Aufheizung des Feeds im besten Fall vollständig ersetzen (Lipnizki et al. 1999). Die in der Literatur am häufigsten vorzufindende Betriebsweise ist die Kombination aus Vakuum- und Thermo-Pervaporation, da sie durch Steigerung der Triebkraft sowohl auf der Feed- als auch der Permeatseite die größtmöglichen Flüsse erlaubt. Stellt die Bewerkstelligung des Vakuums aufgrund der Membran-/Modulgeometrie oder der hohen Permeatflüsse einen zu hohen Kostenfaktor dar, können auch alle drei Verfahrensweisen kombiniert werden. Wenn möglich, sollte die Kombination aus Vakuum und Sweep-Gas allerdings vermieden werden, da die niedrigsten Energiekosten meist bei alleiniger Anwendung einer der beiden Verfahren vorliegen (Vallieres und Favre 2004).

Das Hauptanwendungsgebiet der Pervaporation liegt auch heute noch in der Dehydration von Lösungsmitteln, meist Ethanol oder 2-Propanol. In der Regel handelt es sich dabei um eine Hybridausführung aus klassischer Rektifikation und anschließender Überwindung des azeotropen Punktes durch Aufbereiten des Kopfproduktes über einen oder mehrere Pervaporationsschritte. Während der reine Retentatstrom schließlich abgezogen werden kann, wird die wasserreiche Permeatphase entweder verworfen oder auf einer entsprechenden Stufe zurück in den Rektifikationsprozess gegeben. Um den Prozess energetisch weiter zu optimieren, sind Wärmeintegrationsschaltungen denkbar. So kann das erhitzte Kopfprodukt dampfförmig einen Teil der notwendigen Energie für die Pervaporationsschritte liefern. Dargestellt ist ein solches Verfahren in Abb. 2-18.



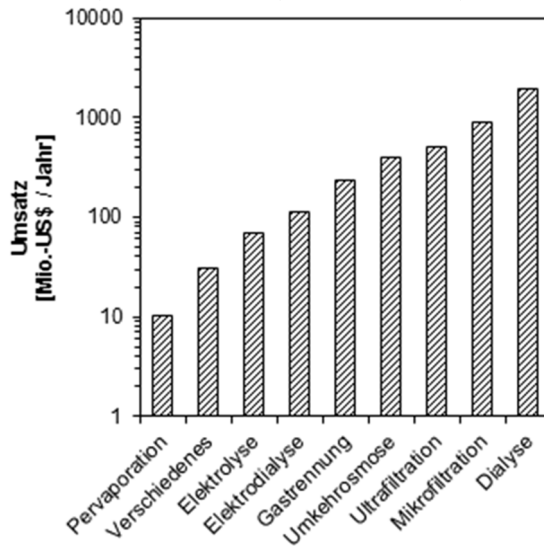
**Abb. 2-18: Hybridprozess zur Dehydratation von 2-Propanol. Ohne Wärmeintegration (links) und mit Wärmeintegration (rechts).** Adaptiert nach (Del Pozo Gómez et al. 2008). Die Energieeinsparungen durch eine solche Verschaltung können bis zu 28 % betragen (Del Pozo Gómez et al. 2008). Eine ausführliche Zusammenfassung der einzelnen Kostenfaktoren für unterschiedliche Prozessstrategien zur Ethanoldehydratation findet sich in Tabelle 2-4. Demnach erzeugt die Schleppmittel-Destillation die höchsten spezifischen Trennkosten, dicht gefolgt von der Molsieb-unterstützten Rektifikation. Am günstigsten sind die Pervaporation beziehungsweise die Dampfpermeation, da hier am wenigsten Energie für Dampf- beziehungsweise Kühlmittel aufgewendet werden muss. Der Pervaporation wird aufgrund der bereits angesprochenen Vorteile gegenüber der Destillation seit ungefähr 30 Jahren eine zunehmende starke Rolle in der Trenntechnik nachgesagt. Bis heute hat sich jedoch noch kein Durchbruch dieser Technologie feststellen lassen. Der weltweite Gesamtmarkt für Pervaporationen wurde 2012 von R.W. Baker auf unter 30 Millionen US-\$/Jahr geschätzt. Zusätzlich seien seit 1982 über 200 kleine Anlagen durch DeltaMem (*SULZER Chemtech, vorher GFT*) verkauft und installiert worden (Baker 2012).

Darüber hinaus findet sich auch der Hinweis auf bis zu 150 weltweit gebaute Anlagen zur Entwässerung von Lösungsmitteln vom Jahr 1982 bis zum Jahr 2006, von denen die meisten Polymermembranen verwenden und einige Durchsätze im Bereich mehrerer Tonnen/Stunde aufweisen (Brüschke 2006).

Diese Zahlen ergeben extrapoliert ungefähr die Werte von R.W. Baker, womit sich ausgehend von beiden Quellen für 2015 die Existenz von weltweit ungefähr 220 Industrieanlagen schätzen lässt.

**Tabelle 2-4: Vergleich spezifischer Trennkosten zur Dehydration von Ethanol. Kosten beziehen sich auf die Aufreinigung von 99,4 Vol. % auf 99,9 Vol. %. Angaben entstammen dem Jahr 2001 und sind in US-\$/Tonne angegeben (Drioli und Romano 2001).**

Einsatzmittel	Dampf-Permeation	Pervaporation	Schleppmittel plus Rektifikation	Molsieb plus Rektifikation
Dampf	-	12,80	120,00	80,00
Strom	40,00	17,60	8,00	5,20
Kühlwasser	4,00	4,00	15,00	10,00
Schleppmittel	-	-	9,60	-
Membran/ Molsieb	19,00	30,60	-	50,00
$\Sigma$	63,00	64,00	152,60	154,20



**Abb. 2-19: Umsatz der gängigsten Membranverfahren im Jahr 1998. Der Umsatz ist logarithmisch aufgetragen. Daten entstammen (Strathmann 2001) und (Drioli und Romano 2001)**

Um die Signifikanz der Pervaporation im Vergleich zu anderen Membranverfahren zu diskutieren, ist in Abb. 2-19 der jeweilige Umsatz aufgetragen. Die aktuellsten Zahlen stammen aus dem Jahr 1998, es wird an

dieser Stelle allerdings angenommen, dass sich die Verteilung der Umsätze zwischen den unterschiedlichen Verfahren nicht gravierend geändert hat.

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Pervaporation, verglichen mit der Dialyse und der Mikrofiltration mit jeweils über zwei Größenordnungen mehr Umsatz, immer noch eine Nischentechnologie darstellt. Eine wesentliche Ursache hierfür besteht in der starken Konkurrenz durch die Destillation/Rektifikation. Diese ist zwar bis zu 50 % energieaufwändiger und damit im laufenden Betrieb deutlich teurer, jedoch bietet sie aufgrund des einfachen Trennprinzips, viel größerer Durchsätze, sowie niedriger Investitionskosten und gilt angesichts der technischen Reife als sehr zuverlässig (Huang et al. 2010). Zudem müssen neben dem Umsatz durch Verkauf der eigentlichen Pervaporationssysteme auch die Erlöse durch Wartung und Erweiterung berücksichtigt werden, von denen ausgegangen wird, dass sie in oben genannten Zahlen nicht berücksichtigt wurden.

In Abb. 2-20 ist der Umsatz verschiedener Membranverfahren gegen deren Anwendungsalter aufgetragen. Die Einteilung der verschiedenen Reifephasen eines Membranprozesses unterteilt sich dabei in vier Phasen:

1. Entwicklungsphase (englisch „Development phase“)
2. Wachstumsphase (englisch „Growth phase“)
3. Hochumsatzphase (englisch „High sales phase“)
4. Umsatzabnahmephase (englisch „Sales declining phase“)

Während der Umsatz mit Prozessen wie Mikrofiltration und Umkehrosmose (High sales phase) hauptsächlich durch die Produktionskosten bestimmt wird und die stückzahlspezifischen Gewinne gering sind, befindet sich die Pervaporation noch in der Wachstumsphase. Das bedeutet zum einen, dass der Gesamtmarkt für die Pervaporation, wie oben bereits diskutiert, vergleichsweise gering ist, zum anderen aber auch, dass sich für die Produzenten aufgrund des „Knowhow-Monopols“ vergleichsweise hohe Gewinne erzielen lassen (Strathmann 2001).

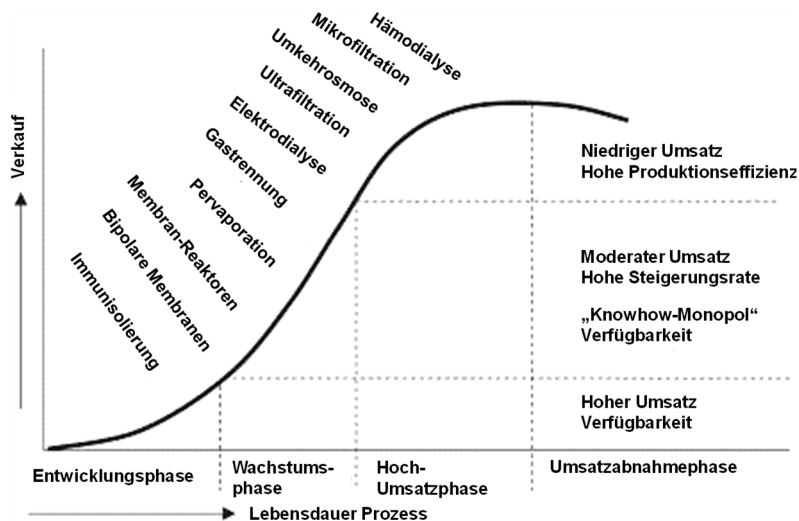
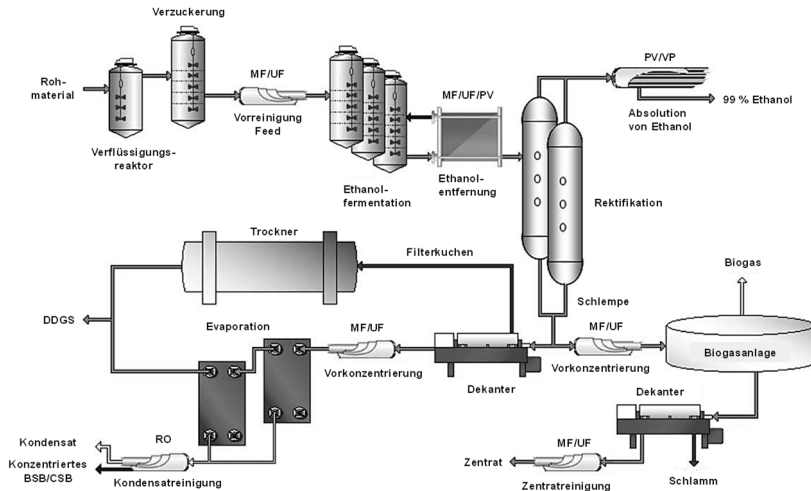


Abb. 2-20: Umsatz und Lebensspanne gängiger Membranverfahren. Adaptiert nach (Strathmann 2001).

Die nächste potenzielle Chance für einen breiten Einsatz der Pervaporation in der Industrie wird seit geraumer Zeit in der Produktion von Bioethanol gesehen (Baker 2012). So ist aufgrund steigender Ölpreise und strengerer Umweltauflagen durch die Politik ein gesteigerter Bedarf an Energieträgern in Form von nachwachsenden Rohstoffen zu verzeichnen (Lipnizki 2010).

Eine Alternative zu fossilen Energieformen stellt Bioethanol dar. Dieser wird meist aus Zuckerrüben, teils aber auch aus anderen Pflanzen (-resten), fermentiert und muss schließlich über mehrere Schritte aufgereinigt werden. Der vorgereinigte Bioethanol muss ab dem azeotropen Punkt mittels einer geeigneten Verfahrensstrategie absolutiert werden. Analog zu den bereits erläuterten klassischen Lösemitteldehydrierungen bietet sich die Pervaporation als energiesparende Alternative zur Schlepptittel- oder Molsieb-gestützten Destillation an. Vor allem vor dem Hintergrund der Gewinnung eines umweltschonenden Energieträgers fügt sich die Pervaporation hier als ressourceneffiziente Technologie ins Gesamtkonzept ideal ein. Ein Beispielprozess zur Bioethanolgewinnung aus Saccharose ist in Abb. 2-21 dargestellt.





**Abb. 2-21: Prozessübersicht zur Produktion von Bioethanol aus Saccharose. Mögliche Einsatzgebiete der Pervaporation in der dargestellten Prozesskette sind zum einen die Abtrennung des Ethanols aus der Fermentationsbrühe und zum anderen dessen anschließende Absolutierung. Adaptiert nach (Lipnizki 2010).**

Die Membran ist das zentrale Trennelement in der Pervaporation. Das jeweilige Membranmaterial bestimmt nicht nur die Solvatationstendenz, sondern auch Durchsatz und zulässige Betriebsparameter wie Druck und Temperatur. In der Literatur ist eine Vielzahl unterschiedlicher Polymere für die Pervaporation beschrieben. Gängige Polymere für die hydrophile Pervaporation sind:

- Polyvinylalkohol (PVA),
- Chitosan,
- Alginate,
- Polysulfone,
- Polyimide,
- Polyamide und
- Polyaniline (Chapman et al. 2008).

Ein wesentlicher Vorteil von Polymermembranen ist die Tatsache, dass sie nahezu beliebig miteinander kombinierbar sind. So bestehen die aktive

Trennschicht und das darunterliegende Stützmaterial häufig aus unterschiedlichen Polymertypen (Melin und Rautenbach 2007). Die Diskussion der Polymermembranen soll an dieser Stelle anhand von PVA stattfinden, da es von den oben aufgelisteten Polymeren, das am weitesten verbreitete und aufgrund des langjährigen Einsatzes auch am besten erforschte Membranmaterial für die Pervaporation darstellt. Es lässt sich sowohl zur Abtrennung von Wasser als auch von Methanol aus Lösemitteln verwenden (Chapman et al. 2008). Darüber hinaus ist es bis 130 °C temperaturbeständig und bietet, aufgebracht auf einer Polyacrylnitril-Stützschrift, auch ausreichend Stabilität und Abriebfestigkeit für hohe Drücke und Überströmungsgeschwindigkeiten (Goedecke 2006).

### 3 Transportansätze für Membrantrennverfahren

Die physiko-chemische Modellierung von Prozessen in der Verfahrenstechnik beinhaltet Bilanzierungen für Masse beziehungsweise Stoffmenge, Enthalpie und Impuls. Diese Bilanzen basieren auf Transportmodellen. In der Membrantrenntechnik ist es sinnvoll, den Stofftransport in einem Membranmodul in drei wesentliche Abschnitte zu unterteilen: Den Stofftransport im Kanal, den Stofftransport an der Membranoberfläche und den Stofftransport durch die Membran. Im Rahmen dieser Arbeit wird zur Beschreibung des Impulstransports zwischen Leerkänen und Känen mit Gewebe unterschieden.

#### 3.1 Stofftransport durch Membranen

Zur Beschreibung der Permeation von unterschiedlichen Komponenten durch eine Membran werden zwei Modelle verwendet: das Pore-flow Modell (PFM) und das Lösungs-Diffusions-Modell (LDM, englisch solution diffusion model). Beide Modelle basieren dabei auf Transportmechanismen, die im 19. Jahrhundert postuliert wurden. Das PFM basiert dabei auf dem Gesetz von Darcy (Darcy 1856) und beschreibt die druckgetriebene Konvektion durch ein poröses Medium, in diesem Fall die Membran (Baker 2012):

$$J_i = -K'c_i \frac{dp}{dz}, \quad (3-1)$$

mit dem permeierenden Massenstrom  $J_i$  der Komponente  $i$  bezogen auf die Membranfläche, der Konzentration  $c_i$ , dem Druckgradienten  $dp/dz$  im porösen Medium und dem Darcy-Koeffizienten  $K'$ . Das Lösungs-Diffusions-Modell auf der anderen Seite basiert auf der Diffusion aufgrund eines Konzentrationsgradienten; 1855 formuliert im ersten Fick'schen Gesetz (Fick 2006):

$$J_i = -D_i \frac{dc}{dz}, \quad (3-2)$$

mit dem Diffusionskoeffizienten der Komponente  $i$   $D_i$ . Das Vorzeichen verdeutlicht dabei den Massenstrom von großen zu kleinen Konzentrationen. Der wesentliche Unterschied zwischen beiden vorgestellten Mechanismen liegt in der Porengröße der Membran. Das PFM beschreibt Membranen, in denen das freie Volumen im Polymer relativ groß und permanent ist. Zudem sind die Poren in der Regel miteinander vernetzt (poröse Membranen). Umgekehrt können Membranen, deren freies Volumen allein die Lücken der Polymerketten darstellt, mit dem Lösungs-Diffusions-Modell beschrieben werden. Diese Lücken werden durch thermische Bewegung der Polymerketten verursacht und bestehen nicht permanent (Baker 2012). Diese Membranen werden in der Membrantechnik als dichte Membranen bezeichnet. Der Transitionsbereich zwischen porösen und dichten Membranen, und damit zwischen den eingesetzten Modellen, liegt zwischen 5 - 10 Å (0,5 - 1 nm) Porengröße (Baker 2012).

Damit lassen sich die Membrantrennverfahren in drei Bereiche einteilen. Mikro- und Ultrafiltrationsmembranen sind poröse Membranen, bei denen der Stofftransport durch Konvektion durch die Poren erfolgt. Membranen für Umkehrosmose, Pervaporation, Gaspermeation und Dialyse sind dichte Membranen. Der Stofftransport ist hier deutlich kleiner als bei porösen Membranen. Die Nanofiltration befindet sich im Übergangsbereich zwischen Ultrafiltration und Umkehrosmose. Die Anwendbarkeit der vorgestellten Mechanismen hängt dabei von der Molekülgröße, dem Solventen und der Membran ab. Ausgangspunkt der mathematischen Formulierung des Permeatflusses in der Membrantechnik ist die thermodynamische Beschreibung der Triebkraft in Form eines Gradienten des chemischen Potentials der Spezies  $i$   $\mu_i$  über die differentielle Weglänge  $dz$  orthogonal zur Membranfläche (Wijmans und Baker 1995). Unter Verwendung eines nicht zwangsläufig linearen Proportionalitätsfaktors  $L_i$  kann somit der Permeatfluss der Spezies  $i$  durch die Membran wie folgt formuliert werden:

$$J_i = -L_i \frac{d\mu_i}{dz}. \quad (3-3)$$

Beschränkt auf Druck- und molare Konzentrationsgradienten als Triebkraft resultiert für das differentielle chemische Potential der Ausdruck:

$$d\mu_i = RT \, d \ln(\gamma_i x_i) + v_i \, dp, \quad (3-4)$$

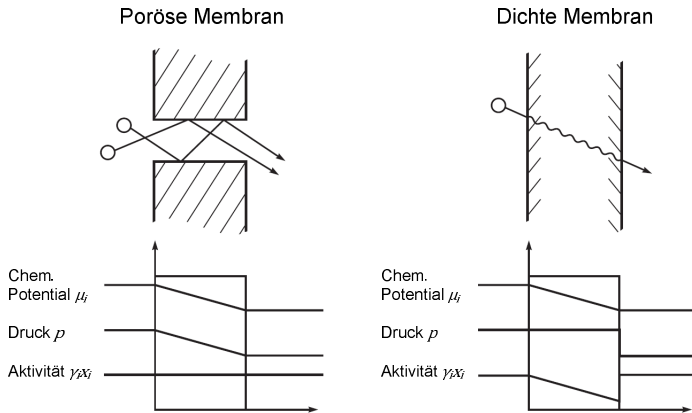
mit der universellen Gaskonstante  $R$ , der Temperatur  $T$ , dem Aktivitätskoeffizienten der Komponente  $i$   $\gamma_i$ , dem Stoffmengenanteil  $x_i$ , dem molaren Volumen  $v_i$  und dem Druck  $p$ . Das chemische Standardpotential  $\mu_i^0$  ist ortsunabhängig, weswegen es in der differentiellen Darstellung in Gl. (3-4) eliminiert werden kann. Um mithilfe von Gl. (3-4) auf den Gradienten des chemischen Potentials schließen zu können, werden im PFM wie im Lösungs-Diffusions-Modell Vereinfachungen getroffen. Beide Ansätze haben die Annahme gemein, dass auf beiden Seiten der Membran chemisches Gleichgewicht zwischen der Fluid- und der Membranphase herrscht. Damit ergibt sich über die Membrandicke  $\delta$  ein kontinuierlicher Gradient des chemischen Potentials und es können die in Gl. (3-5) und Gl. (3-6) aufgeführten Equilibriumsbedingungen herangezogen werden:

$$\mu_{i_0} = \mu_{i_{0(m)}}, \quad (3-5)$$

$$\mu_{i_{\delta(m)}} = \mu_{i_{\delta}}, \quad (3-6)$$

wobei  $m$  für die Membranphase steht. Der Index 0 repräsentiert die Feedseite der Membran, wohingegen  $\delta$ , als Membrandicke, die Permeatseite repräsentiert. Voraussetzung für diese Annahme ist eine, verglichen zur Ad- und Desorptionsrate an der Grenzfläche Fluid zu Membran, deutlich kleinere Diffusionsrate. Dies ist für die in diesem Abschnitt genannten Membrantrennverfahren unter Verwendung von Polymermembranen der Fall (Wijmans und Baker 1995; Baker 2012). Die zweite Annahme unterscheidet sich für PFM und Lösungs-Diffusions-Mechanismus. Für eine dichte Membran wird

davon ausgegangen, dass der Druck innerhalb der Membran konstant dem Feeddruck entspricht, da die Membran als Flüssigkeitsbarriere fungiert. Damit basiert der Gradient des chemischen Potentials im Lösungs-Diffusions-Modell allein auf dem Konzentrationsgradienten. Umgekehrt geht das PFM, bedingt durch die Größe der Poren, von einer einheitlichen Konzentration innerhalb der Membran aus, wodurch der Gradient des chemischen Potentials allein durch den Druckgradienten über der Membran beschrieben wird. Die unterschiedliche Zusammensetzung des chemischen Potentials als Grundlage für den Stofftransport bei porösen und dichten Membranen ist in Abb. 3-1 dargestellt.



**Abb. 3-1: Vergleich der Gradienten der Triebkräfte chem. Potential, Druck und Aktivität bei einem Ein-Komponenten-System für eine poröse Membran (links) und eine dichte Membran (rechts). Adaptiert nach (Baker 2012).**

Die mathematische Konsequenz der getroffenen Annahmen folgt bei Vereinfachung von Gl. (3-4). Unter Vernachlässigung eines Konzentrationsgradienten vereinfacht sich Gl. (3-4) zu:

$$d\mu_i = v_i dp. \quad (3-7)$$

Eingesetzt in Gl. (3-3) folgt (Wijmans und Baker 1995; Baker 2012; Wijmans und Baker 2006):

$$J_i = -L_i v_i \frac{dp}{dz}, \quad (3-8)$$

was in seiner Form dem Gesetz von Darcy entspricht. Das Produkt der Proportionalitätskonstante  $L_i$  und dem molaren Volumen  $v_i$  ist äquivalent zum Produkt des Darcy-Koeffizienten  $K'$  und der Konzentration  $c_i$ . Analog vereinfacht sich Gl. (3-3) bei konstantem Druck in der Membran zu:

$$J_i = -\frac{RTL_i}{x_i} \frac{dx_i}{dz}, \quad (3-9)$$

Hierbei werden zwei Vereinfachungen vorgenommen. Zum einen müssen sich der Sättigungsdampfdruck der Komponente und der Gesamtdruck in derselben Größenordnung befinden und zum anderen das molare Volumen der Komponenten im Vergleich zum molaren Volumen des Polymers klein sein. Daraus folgt, dass der Term zur Beschreibung der mechanischen Arbeit als gleich null angenommen werden kann:

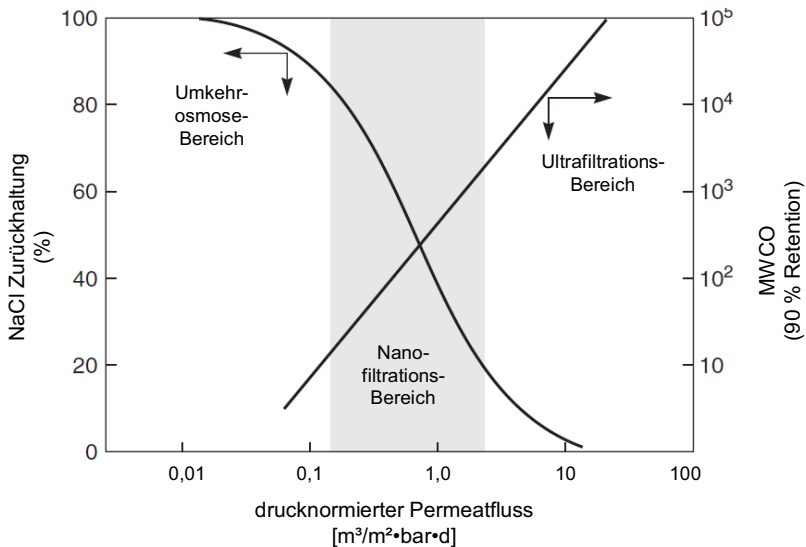
$$\frac{d v_i (p - p_{i_{sat}}^0)}{dz} = 0, \quad (3-10)$$

mit dem Sättigungsdampfdruck  $p_{i_{sat}}^0$ . Zum anderen werden in Gl. (3-9) die Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i$  in der Membran als konstant angenommen (Kataoka et al. 1991). Durch Einführung des Fick'schen Diffusionskoeffizienten  $D_i$  und Integration über die Membrandicke folgt das erste Fick'sche Gesetz:

$$J_i = D_i \frac{x_{i_{0(m)}} - x_{i_{\delta(m)}}}{\delta}. \quad (3-11)$$

Der Index  $m$  stellt dabei die Membranphase dar. In den folgenden beiden Abschnitten werden das PFM und LDM detaillierter betrachtet. Zwischen porösen Ultrafiltrations- und dichten Umkehrosmosemembranen befindet sich eine Übergangsregion im Bereich der Nanofiltration. Während der Transitionsbereich für poröse zu dichten Membranen mit 0,5 bis 1 nm angegeben wird (Baker 2012), liegt die Porengröße bei Nanofiltrationsmembranen zwischen 0,1 und 2 nm (Marchetti et al. 2014). Nanofiltrationsmembranen haben in der Regel eine gute Retention von

bivalenten Ionen und gelösten organischen Verbindungen, jedoch nur eine Retention von monovalenten Ionen von 20 - 70 % (Baker 2012). Dieser Zusammenhang ist über die Auftragung der Retention von Natriumchlorid und des MWCO gegen den drucknormierten Permeatfluss in Abb. 3-2 dargestellt. Marchetti et al. geben in ihrem Review zur OSN (englisch organic solvent nanofiltration) für die Modellierung der Nanofiltration einen detaillierten Überblick zu Stofftransport und Modellierung von Nanofiltrationen (Marchetti et al. 2014).



**Abb. 3-2: Graphische Darstellung des Übergangsbereichs der Nanofiltration zwischen der Umkehrosmose und der Ultrafiltration. Zur Abgrenzung des Umkehrosmosebereichs wird die Retention von Natriumchlorid gegen den drucknormierten Permeatfluss aufgetragen, zur Abgrenzung des Ultrafiltrationsbereichs der MWCO. Adaptiert nach (Egli 1989) und (Baker 2012).**

### 3.1.1 Pore-Flow-Modell

Die Integration und Umformung von Gl. (3-1) liefert:

$$\frac{J_i}{c_i} = K' \frac{\Delta p}{\delta}. \quad (3-12)$$



mit der Membrandicke  $\delta$ . Der Quotient aus Fluss und Konzentration ergibt den Permeatfluss oder im Englischen permeate flux des Solventen:

$$\frac{J_i}{c_i} = J_V. \quad (3-13)$$

Der Quotient aus Darcy-Koeffizient und Membrandicke ist äquivalent zum Kehrwert der Viskosität des Permeats und dem Membranwiderstand:

$$\frac{K'}{\delta} = \frac{1}{\eta_p R_m}, \quad (3-14)$$

Mit der Permeatviskosität  $\eta_p$  und dem statischen Membranwiderstand  $R_m$ . Das Einsetzen der Gl. (3-13) und (3-14) in Gl. (3-12) liefert die Version des Gesetzes von Darcy, wie sie in der Mikro- und Ultrafiltration Anwendung findet:

$$J_V = \frac{\Delta p_{TM}}{\eta_p R_m}, \quad (3-15)$$

wobei  $\Delta p_{TM}$  den Transmembrandruck darstellt. Der Transmembrandruck ist dabei definiert als Mittelwert des Feed- und Retentatdrucks minus des Permeatdrucks:

$$\Delta p_{TM} = \frac{p_f + p_r}{2} - p_p. \quad (3-16)$$

Bei Mikro- und Ultrafiltration werden die Membranpermeabilität oder der statische Membranwiderstand für reine Wasser- oder Pufferlösungen mithilfe der Auftragung volumetrischer Permeatflusses gegen Transmembrandruck ermittelt (van Reis und Zydney 2007). Dabei werden Effekte wie Deckschichtbildung, Polarisationseffekte oder der osmotische Druck an der Membranoberfläche, so wie sie bei den tatsächlich zu filtrierenden Stoffsystemen auftreten, ausgeklammert. Im Gegensatz zu dichten Membranen, wo der Stofftransport durch die Membran und damit der eigentliche Permeationsmechanismus mit dem Lösungs-Diffusions-Modell beschrieben werden kann, existiert für poröse Membranen kein vergleichbares universelles

Modell (Nakao und Kimura 1981; Baker 2012). Basierend auf Nichtgleichgewichtsthermodynamik leiteten Katchalsky und Kedem allgemein den Stofftransport von Wasser und gelöstem Stoff durch eine Membran her (Katchalsky und Kedem 1962):

$$J_V = L_p(\Delta p_{TM} - \alpha_{i,j} \cdot \Delta \pi), \quad (3-17)$$

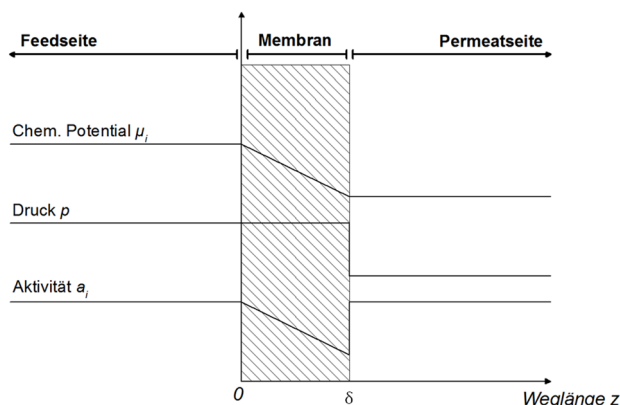
$$J_i = P_i(c_{m,i} - c_{p,i}) + (1 - \alpha_{i,j})J_V \bar{c}_i, \quad (3-18)$$

mit der Wasserpermeabilität  $L_p$ , die den Kehrwert zu dem in Gl. (3-16) aufgeführten Membranwiderstand darstellt, der Permeabilität der jeweiligen gelösten Komponente  $P_i$ , der Selektivität  $\alpha_{i,j}$ , in der Literatur auch als „Staverman's reflection coefficient“ bezeichnet (Nakao und Kimura 1982; Katchalsky und Kedem 1962) und der über beide Seiten der Membran gemittelten Konzentration der Komponente  $i$   $\bar{c}_i$ . Für eine vollständige Retention der Komponente  $i$  unter gleichzeitiger Permeation von Wasser ist die Selektivität eins, so dass sich das Gleichungssystem um Gl. (3-17) und (3-18) für eine Ultrafiltration zum Osmotic-Pressure-Modell (Gl. (3-80)) vereinfacht. Pore-Flow-Modelle basierend auf dem Hagen-Poiseuille-Modell (das sich aus Darcy ableiten lässt) oder dem Steric-Hindrance-Modell existieren ebenfalls in der Literatur (Marchetti et al. 2014). Für homogene und uniforme Poren decken sich diese Ansätze auch mit Messungen, jedoch sind industriell eingesetzte poröse Membranen in der Regel asymmetrisch und die Poren keinesfalls konsistent zylindrisch bei gleichem Durchmesser (Baker 2012).

### 3.1.2 Lösungs-Diffusions-Modell

Das Lösungs-Diffusions-Modell, das in Studien von Lonsdale et al. (Lonsdale et al. 1965), Meares et al. (Meares et al. 1971) and Yasuda et al. (Yasuda und Peterlin 1973) eingeführt wurde, beschreibt den Stofftransport durch die Membran und damit eine Verringerung des chemischen Potentials allein durch einen Konzentrationsgradienten (Marchetti et al. 2014). Wie in Abb. 3-3 dargestellt, entspricht der Druck in der Membran dem Feeddruck, wohingegen

im PFM die Änderung des chemischen Potentials allein auf dem Druckgradienten in der Membran basiert. Weitere wegweisende Arbeiten auf dem Gebiet des Lösungs-Diffusions-Modells sind die Veröffentlichungen von Paul et al. (Paul 1974; Paul und Ebro-Lima 1970; Paul und Paciotti 1975; Paul et al. 1975; Paul 1976), welche die Anwendbarkeit des Lösungs-Diffusions-Modells experimentell untersucht und bestätigt haben, sowie die Studien von Rosenbaum et al. (Rosenbaum 1968; Rosenbaum und Skiens 1968; Rosenbaum und Cotton 1969), die den Konzentrationsgradienten in Celluloseacetatmembranen experimentell ermittelt haben. Wijmans und Baker fassen die Herleitung und Anwendbarkeit des Lösungs-Diffusions-Modells für Dialyse, Umkehrosmose, Gaspermeation und Pervaporation in ihrem Review zusammen (Wijmans und Baker 1995).



**Abb. 3-3: Qualitative Verläufe von  $\mu$ ,  $p$  und  $a$  im LDM. Abbildung adaptiert nach (Wijmans und Baker 1995).**

Ausgehend vom Fick'schen Gesetz in Gl. (3-11) ist es prozessspezifisch notwendig, die Ad- und Desorption an den Grenzflächen zwischen Fluid und Membran zu beschreiben. Eine wesentliche Grundlage bildet dabei die Betrachtung von Gl. (3-4) für inkompressible und kompressible Fluide. Für inkompressible Fluide ändert sich das Volumen nicht mit dem Druck. Daher ergibt sich nach Integration über den Druck und der Verwendung des Sättigungsdampfdrucks als Referenzdruck für das chemische Potential:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i x_i) + v_i (p - p_{i_{sat}}), \quad (3-19)$$

mit dem chemischen Standardpotential  $\mu_i^0$  und dem Stoffmengenanteil der Komponente  $i$   $x_i$ . Das molare Volumen kompressibler Fluide ist hingegen druckabhängig. Die Integration über den Druck mit dem idealen Gasgesetz, umgestellt nach dem molaren Volumen, liefert für das chemische Potential somit:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i x_i) + RT \ln\left(\frac{p}{p_{i_{sat}}}\right). \quad (3-20)$$

### **Dialyse (Osmose)**

Für die Feedseite der Membran gilt im Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Membran:

$$\begin{aligned} \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_{i_0}^L x_{i_0}^L) + v_i (p_0 - p_{i_{sat}}) \\ = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_{i_{0(m)}} x_{i_{0(m)}}) + v_i (p_0 - p_{i_{sat}}), \end{aligned} \quad (3-21)$$

oder umgeformt nach dem Stoffmengenanteil an der Grenzfläche in der Membranphase:

$$x_{i_{0(m)}} = \frac{\gamma_{i_0}^L x_{i_0}^L}{\gamma_{i_{0(m)}}} = K_i^L \cdot x_{i_0}^L, \quad (3-22)$$

mit dem Gleichgewichtskoeffizienten für die flüssige Phase  $K_i^L$ . Analog folgt für die Permeatseite:

$$\begin{aligned} \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_{i_{\delta(m)}} x_{i_{\delta(m)}}) + v_i (p_0 - p_{i_{sat}}) \\ = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_{i_{\delta}}^L x_{i_{\delta}}^L) + v_i (p_0 - p_{i_{sat}}), \end{aligned} \quad (3-23)$$

beziehungsweise nach Umformung:

$$x_{i\delta(m)} = \frac{\gamma_{i\delta}^L x_{i\delta}^L}{\gamma_{i\delta(m)}} = K_i^L \cdot x_{i\delta}^L. \quad (3-24)$$

Das Einsetzen der Gl. (3-22) und Gl. (3-24) zur Beschreibung der Stoffmengenanteile in Gl. (3-11) liefert:

$$J_i = D_i K_i^L \cdot \frac{x_{i0} - x_{i\delta}}{\delta} = P_i^L \cdot \frac{x_{i0} - x_{i\delta}}{\delta} = Q_i (x_{i0} - x_{i\delta}), \quad (3-25)$$

mit der Permeanz  $Q_i$  als Quotient der Permeabilität und der Membrandicke.

#### Umkehrosmose

Die Umkehrosmose unterscheidet sich zu Dialyse- oder Osmoseprozessen durch das Anlegen eines hydrostatischen Drucks an der salzreicheren Seite der Membran. Um den Fluss aufgrund der osmotischen Druckdifferenz zu stoppen, muss der hydrostatische Druck gleich dem osmotischen Druck sein. Ein größerer hydrostatischer Druck führt zu einer Umkehr der Flussrichtung von der salzreichen hin zur salzarmen Seite der Membran. Daraus folgt, dass die Betrachtung des Gleichgewichts auf der Feedseite der Membran identisch zu Gl. (3-22) ist:

$$x_{i0(m)} = \frac{\gamma_{i0}^L x_{i0}^L}{\gamma_{i0(m)}} = K_i^L \cdot x_{i0}^L, \quad (3-26)$$

An der Grenzfläche zwischen Membranausgang und Permeatkanal hingegen unterscheiden sich Osmose und Umkehrosmose aufgrund des angelegten hydrostatischen Drucks:

$$\begin{aligned} \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_{i\delta(m)} x_{i\delta(m)}) + v_i (p_0 - p_{i\text{sat}}) \\ = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_{i\delta}^L x_{i\delta}^L) + v_i (p_\delta - p_{i\text{sat}}). \end{aligned} \quad (3-27)$$

Die Umformung von Gl. (3-27) nach dem Stoffmengenanteil liefert:

$$\begin{aligned}
 x_{i\delta(m)} &= \frac{\gamma_{i\delta}^L x_{i\delta}^L}{\gamma_{i\delta(m)}} \cdot \exp\left(\frac{-v_i(p_0 - p_\delta)}{RT}\right) \\
 &= K_i^L \cdot x_{i\delta}^L \cdot \exp\left(\frac{-v_i(p_0 - p_\delta)}{RT}\right).
 \end{aligned} \tag{3-28}$$

Das Einsetzen von Gl. (3-26) und Gl. (3-28) in das Fick'sche Gesetz nach Gl. (3-11) liefert den allgemeinen Lösungs-Diffusions-Ansatz für die Umkehrosmose:

$$J_i = \frac{D_i K_i^L}{\delta} \cdot \left[ x_{i0}^L - x_{i\delta}^L \cdot \exp\left(\frac{-v_i(p_0 - p_\delta)}{RT}\right) \right]. \tag{3-29}$$

Die Integralform des Exponentialterms aus Gl. (3-29)

$$\exp\left(\int_{p_{i\text{sat}}}^p \frac{v_i dp}{RT}\right)$$

ist in der Literatur als Poynting-Korrektur beziehungsweise Poynting-Ergänzung bekannt (Prausnitz et al. 1986; Baker 2012; VDI 2013). Die Poynting-Korrektur berücksichtigt bei der Berechnung der Fugazität eines inkompressiblen Fluides (VDI 2013), dass dieses nicht unter seinem Dampfdruck, sondern dem Druck  $p$  vorliegt. Für kleine Drücke bleibt die Poynting-Korrektur sehr klein beziehungsweise nahezu eins (Prausnitz et al. 1986; Baker 2012). Für hochselektive Membranen, wie sie in der Umkehrosmose eingesetzt werden, gilt, dass die Wasserpermeanz deutlich größer als die Salzpermeanz ist. Bei osmotischem Gleichgewicht gilt für den Wasserpermeatfluss (Wijmans und Baker 1995; Baker 2012):

$$J_{H_2O} = 0 = \frac{D_{H_2O} K_{H_2O}^L}{\delta} \cdot \left[ x_{H_2O0}^L - x_{H_2O\delta}^L \cdot \exp\left(\frac{-v_{H_2O}(\Delta\pi)}{RT}\right) \right] \tag{3-30}$$

oder umgeformt

$$x_{H_2O\delta}^L = x_{H_2O0}^L \cdot \exp\left(\frac{v_{H_2O}(\Delta\pi)}{RT}\right), \tag{3-31}$$

mit der osmotischen Druckdifferenz  $\Delta\pi$ . Für hydrostatische Drücke größer dem osmotischen Druck kann Gl. (3-31) in Gl. (3-29) eingesetzt werden.

$$J_{H_2O} = \frac{D_{H_2O} K_{H_2O}^l x_{H_2O_0}^L}{\delta} \cdot \left[ 1 - \exp\left(\frac{-v_{H_2O}(\Delta p - \Delta\pi)}{RT}\right) \right]. \quad (3-32)$$

Unter typischen Bedingungen eines Umkehrosmoseprozesses mit einer hydrostatischen Druckdifferenz von 100 bar, einer osmotischen Druckdifferenz von 10 bar und einem molaren Volumen von  $18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  ist der Exponent der Exponentialfunktion bei Raumtemperatur 0,065. Für Exponenten, die gegen Null gehen, gilt (Wijmans und Baker 1995; Baker 2012)

$$1 - \exp\left(\frac{-v_{H_2O}(\Delta p - \Delta\pi)}{RT}\right) = \frac{v_{H_2O}(\Delta p - \Delta\pi)}{RT}. \quad (3-33)$$

Damit kann Gl. (3-33) als sehr gute Näherung ausgedrückt werden mit:

$$J_{H_2O} = \frac{D_{H_2O} \cdot K_{H_2O}^l \cdot x_{H_2O_0}^L \cdot v_{H_2O}(\Delta p - \Delta\pi)}{\delta RT} \quad (3-34)$$

oder vereinfacht mit der in der Literatur zur Umkehrosmose häufig verwendeten Wasserpermeabilitätskonstante  $A_{H_2O}$ :

$$J_{H_2O} = A_{H_2O}(\Delta p - \Delta\pi). \quad (3-35)$$

Für den Salzpermeatfluss  $J_j$  folgt ausgehend von Gl. (3-29):

$$J_j = \frac{D_j K_j^l}{\delta} \cdot \left( x_{j_0} - x_{j_\delta} \exp\left(\frac{-v_j(p_0 - p_\delta)}{RT}\right) \right). \quad (3-36)$$

Die Poynting-Korrektur für den Transport der Salzionen durch die Membran ist vernachlässigbar klein (Wijmans und Baker 1995; Baker 2012):

$$J_j = \frac{D_j K_j^l}{\delta} \cdot (x_{j_0}^L - x_{j_\delta}^L). \quad (3-37)$$

Die Permeanz für Salzionen wird in der Umkehrosmose als Salzpermeabilitätskonstante bezeichnet (Wijmans und Baker 1995; Baker 2012):

$$J_j = B_{salt} \cdot (x_{j_0}^L - x_{j_\delta}^L). \quad (3-38)$$

Die Betrachtung von Gl. (3-35) verdeutlicht die Abhängigkeit des Wasserpermeatflusses von der hydrostatischen Druckdifferenz. Der Salzpermeatfluss auf der anderen Seite Gl. (3-38) ist unabhängig vom angelegten Druck. Daraus folgt, je höher der anlegte Druck, desto größer der Wasserpermeatfluss. Da der Salzpermeatfluss sich durch die Druckerhöhung nicht ändert, steigt für höhere Drücke das Rückhaltevermögen  $\mathbb{R}$  für Salz der Membran nach Gl. (3-39) an:

$$\mathbb{R} = \left(1 - \frac{x_{j_\delta}^L}{x_{j_0}^L}\right) \cdot 100 \%. \quad (3-39)$$

### **Gaspermeation**

Bei der Gaspermeation wie auch der Dampfpermeation, sind Feed und Permeat gasförmig. Damit lässt sich das chemische Potential der kompressiblen Gasphasen mit Gl. (3-20), und dass der inkompressiblen Membranphase mit Gl (3-19) beschreiben. Für das Gleichgewicht an der Feedseite folgt damit:

$$\begin{aligned} \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_{i_0}^G x_{i_0}^G) + RT \ln\left(\frac{p_0}{p_{i_{sat}}}\right) \\ = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_{i_{0(m)}} x_{i_{0(m)}}) + v_i (p_0 - p_{i_{sat}}) \end{aligned} \quad (3-40)$$

mit dem Index  $G$  für die Gasphase und nach Umformung:

$$x_{i_{0(m)}} = \frac{\gamma_{i_0}^G}{\gamma_{i_{0(m)}}} \cdot \frac{p_0}{p_{i_{sat}}} \cdot x_{i_0}^G \cdot \exp\left(\frac{-v_i (p_0 - p_{i_{sat}})}{RT}\right). \quad (3-41)$$

Durch Einführung des Gassorptionskoeffizienten folgt:



$$x_{i_0(m)} = K_i^G \cdot p_{i_0} \cdot \exp\left(\frac{-v_i(p_0 - p_{i_{sat}})}{RT}\right). \quad (3-42)$$

Analog lässt sich die Permeatseite mit der inkompressiblen Membran und dem kompressiblen Permeat beschreiben mit:

$$x_{i_{\delta(m)}} = K_i^G \cdot p_{i_{\delta}} \cdot \exp\left(\frac{-v_i(p_0 - p_{i_{sat}})}{RT}\right). \quad (3-43)$$

Einfügen von Gl. (3-42) und Gl. (3-43) in das Fick'sche Gesetz aus Gl. (3-11) führt zu:

$$J_i = D_i K_i^G \cdot \frac{p_{i_0} - p_{i_{\delta}}}{\delta} \cdot \exp\left(\frac{-v_i(p_0 - p_{i_{sat}})}{RT}\right). \quad (3-44)$$

Der Exponentialterm aus Gl. (3-25) ähnelt der Poynting-Korrektur, die jedoch unter der Annahme eines inkompressiblen Fluides gilt. Die im Term enthaltene Druckdifferenz beschreibt für Gase die Abweichung des Dampfdrucks der Komponente  $i$  vom Gesamtdruck der Feedseite als Summe der Partialdrücke aller Gase. Das molare Volumen  $v_i$  stellt jedoch nicht das molare Volumen des Gases dar, sondern das partielle molare Volumen der Komponente  $i$  gelöst in der Membran. Letzteres ist näherungsweise identisch zum molaren Volumen der Flüssigkeit von  $i$ . Damit gilt die Annahme für inkompressible Fluide der Poynting-Korrektur auch für Gl. (3-25). Für die meisten Gase kann damit die Poynting-Korrektur vernachlässigt werden. Ausnahmen können hierbei Dämpfe mit höheren molaren Volumen bilden (Baker 2012; Wijmans und Baker 1995). Die Beschreibung des Permeatflusses bei Gaspermeationsprozessen folgt damit nach:

$$J_i = D_i K_i^G \cdot \frac{p_{i_0} - p_{i_{\delta}}}{\delta} = p_{i_0}^G \cdot \frac{p_{i_0} - p_{i_{\delta}}}{\delta} = Q_i(p_{i_0} - p_{i_{\delta}}) \quad (3-45)$$

### Pervaporation

Mit den Gleichgewichtsbedingungen Gl. (3-5) und Gl. (3-6) und den Beschreibungen des chemischen Potentials für inkompressible und kompressible Fluide aus Gl. (3-19) und Gl. (3-20) lassen sich die Grenzflächen zwischen Fluid und Membran thermodynamisch beschreiben. Die Feedseite der Membran lässt sich nach Gl. (3-46) ausdrücken in:

$$\begin{aligned}\mu_i^0 + RT \ln(\gamma_{i_0}^L x_{i_0}^L) + v_i (p_0 - p_{i_{sat}}) \\ = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_{i_{0(m)}} x_{i_{0(m)}}) + v_i (p_0 - p_{i_{sat}}).\end{aligned}\quad (3-46)$$

Gl. (3-46) lässt sich vereinfachen zu Gl. (3-47):

$$x_{i_{0(m)}} = \frac{\gamma_{i_0}^L x_{i_0}^L}{\gamma_{i_{0(m)}}} = K_i^L \cdot x_{i_0}^L, \quad (3-47)$$

bei der  $K_i^L$  den Sorptionskoeffizienten für den Übergang der flüssigen in die Membranphase darstellt. Analog wird die Permeatseite beschrieben mit Gl. (3-48):

$$\begin{aligned}\mu_i^0 + RT \ln(\gamma_{i_\delta}^G x_{i_\delta}^G) + RT \ln\left(\frac{p_\delta}{p_{i_{sat}}}\right) \\ = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_{i_{\delta(m)}} x_{i_{\delta(m)}}) + v_i (p_0 - p_{i_{sat}}).\end{aligned}\quad (3-48)$$

Das Umformen von Gl. (3-48) führt zu:

$$x_{i_{\delta(m)}} = \frac{\gamma_{i_\delta}^G}{\gamma_{i_{\delta(m)}}} \cdot \frac{p_\delta}{p_{i_{sat}}} \cdot x_{i_\delta}^G \cdot \exp\left(\frac{-v_i (p_0 - p_{i_{sat}})}{RT}\right). \quad (3-49)$$

Für typische Pervaporationsbedingungen weicht die Poynting-Korrektur in Gl. (3-49) um etwa 1 % vom Wert eins ab (Waldburger 1993). Damit lässt sich Gl. (3-49) vereinfachen zu (Baker 2012; Wijmans und Baker 1995):

$$x_{i\delta(m)} = \frac{\gamma_{i\delta}^G}{\gamma_{i\delta(m)}} \cdot \frac{p_{i\delta}}{p_{i\text{sat}}} = K_i^G \cdot p_{i\delta}, \quad (3-50)$$

mit dem Sorptionskoeffizienten zwischen der Membran- und der Gasphase  $K_i^G$ . Um im Folgenden nur mit einem Sorptionskoeffizienten zu arbeiten, wird in Abb. 3-4 eine hypothetische Gasphase zwischen Feed und Membran eingeführt (Wijmans und Baker 1995; Baker 2012; Wijmans und Baker 1993).

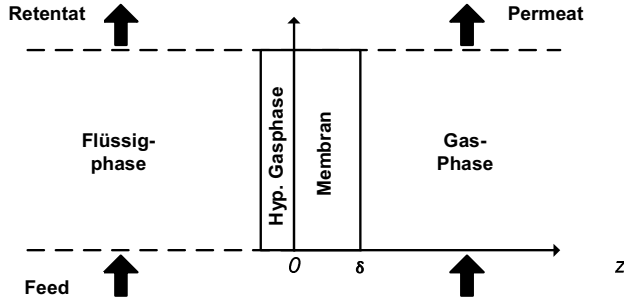


Abb. 3-4: Hypothetische Gasphase zwischen der Feedlösung und der Membran nach (Wijmans und Baker 1993).

Die Equilibriumsbedingung zwischen Flüssigkeit und hypothetischer Gasphase folgt analog zu Gl. (3-46) und Gl. (3-48):

$$\begin{aligned} \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_{i_0}^L x_{i_0}^L) + v_i (p_0 - p_{i\text{sat}}) \\ = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_{i_0}^G x_{i_0}^G) + RT \ln\left(\frac{p_0}{p_{i\text{sat}}}\right), \end{aligned} \quad (3-51)$$

beziehungsweise nach Umformung

$$x_{i_0} = \frac{\gamma_{i_0}^G}{\gamma_{i_0}^L \cdot p_{i\text{sat}}} p_{i_0}. \quad (3-52)$$

Nach Implementieren von Gl. (3-52) in Gl. (3-47) resultiert Gl. (3-53):

$$x_{i_0(m)} = \frac{\gamma_{i_0}^G}{\gamma_{i_0(m)}} \cdot \frac{p_{i_0}}{p_{i\text{sat}}} = K_i^G \cdot p_{i_0}, \quad (3-53)$$

in der ebenfalls der Gassorptionskoeffizient verwendet wird. Durch das Ersetzen der Stoffmengenanteile aus Gl (3-11) mit Gl. (3-50) und Gl (3-53) resultiert Gl (3-54).

$$J_i = D_i K_i^G \cdot \frac{p_{i_0} - p_{i_\delta}}{\delta} = P_i^G \cdot \frac{p_{i_0} - p_{i_\delta}}{\delta} \quad (3-54)$$

Das Produkt aus dem Fick'schen Diffusionskoeffizienten  $D_i$  und dem Gassorptionskoeffizienten  $K_i^G$  wird in der Literatur als Permeabilität  $P_i^G$  ausgedrückt (Wijmans und Baker 1995; Baker 2012). Die Partialdrücke können mithilfe der Gesetze nach Raoult (Gl. (3-55)) und Dalton (Gl. (3-56)) dargestellt werden. Das Verhältnis aus Permeabilität zu Membrandicke wird definiert als Permeanz  $Q_i$ , da die exakten Dimensionen der aktiven Trennschicht der Membran nicht bekannt sind (Kreis und Górak 2006). Zudem variiert die Dicke der Membran durch mögliches Schwellen des Polymers. Das Implementieren der Gl (3-55) bis (3-57) in Gl. (3-54) resultiert in der Transportgleichung nach dem Lösungs-Diffusions-Modell von Wijmans und Baker für Pervaporationen (Wijmans und Baker 1995; Baker 2012). Die in Gl. (3-54) dargestellte Transportgleichung ermöglicht die Berechnung des Permeatflusses in Abhängigkeit von der Feedkonzentration, der Feedtemperatur und des Permeatdrucks. Alle drei genannten Prozessgrößen beeinflussen auch in der Praxis messbar den Permeatfluss (Thiess et al. 2018).

$$p_{i_o} = p_{i_{sat}} \cdot x_{i_o}^L \cdot \gamma_{i_o}^L \quad (3-55)$$

$$p_{i_l} = p_p \cdot y_{i_\delta} \quad (3-56)$$

$$Q_i = \frac{P_i^G}{\delta} \quad (3-57)$$

$$J_i = Q_i \cdot (p_{i_{sat}} \cdot x_{i_o}^L \cdot \gamma_{i_o}^L - p_p \cdot y_{i_\delta}) \quad (3-58)$$

Obwohl sich die in diesem Abschnitt behandelten Membrantrennverfahren in ihren Prozessen oder der Triebkraft unterscheiden, ist es möglich, den Stofftransport durch die Membran mit dem Lösungs-Diffusions-Modell

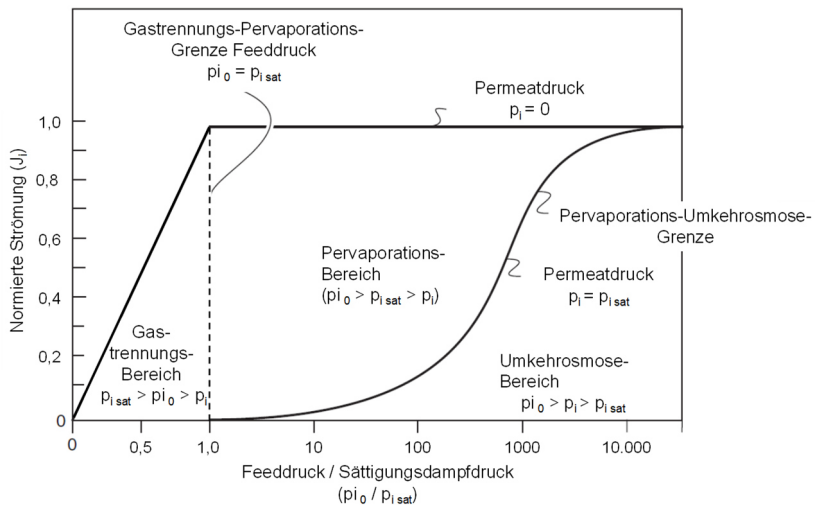
abzubilden. Möglich wird dies durch die Betrachtung des Konzentrationsgradienten in der dichten Membran. Um die Ganzheitlichkeit des Lösungs-Diffusions-Modells für dichte Membranen zu verdeutlichen, betrachten Wijmans und Baker die Sättigungsdampfdrücke bei Gaspermeation, Umkehrosmose und Pervaporation (Baker 2012; Wijmans und Baker 2006):

Gaspermeation:  $p_{i\text{sat}} > p_{i0} > p_{i\delta}$ ,

Pervaporation:  $p_{i0} > p_{i\text{sat}} > p_{i\delta}$ ,

Umkehrosmose:  $p_{i0} > p_{i\delta} > p_{i\text{sat}}$ .

Die Verknüpfung der drei Membrantrennprozesse ist in Abb. 3-5 dargestellt. Die Auftragung erfolgt dabei mit dem normierten Permeatfluss auf der Ordinate und dem Verhältnis aus Feedpartialdruck zu Sättigungsdampfdruck auf der Abszisse. Der maximal erreichbare Permeatfluss wird dadurch gleich eins gesetzt. Von null bis eins ist die Auftragung der Abszisse, in Anlehnung an Gl. (3-45), linear. Ab dem Wert eins ist die Auftragung logarithmisch aufgrund der Exponentialfunktion in Gl. (3-29).



**Abb. 3-5: Permeation durch dichte Membranen ausgedrückt mithilfe des normierten Permeatflusses gegen das Verhältnis aus Feed- zu Sättigungsdampfdruck (Wijmans und Baker 2006; Baker 2012).**

Dabei kann die Darstellung in drei ineinander übergehende Bereiche eingeteilt werden. Im Gaspermeationsbereich steigt der normierte Permeatfluss linear nach Gl. (3-45) durch Erhöhung des Partialdrucks im Feed. Ist der Partialdruck gleich dem Sättigungsdampfdruck, verflüssigt sich das Feedgemisch. Damit erfolgt in Abb. 3-5 der Übergang in den Pervaporationsbereich. Ab diesem Übergang führt eine Erhöhung des Feeddrucks zu keiner Erhöhung des Permeatflusses. Die obere Grenze für den Permeatfluss bei Gastrennung und Pervaporation stellt dabei ein Permeatdruck von null dar. Steigt der Permeatdruck über den Sättigungsdampfdruck, verflüssigt sich ebenfalls das Permeat. Dies stellt den Übergang vom Pervaporations- in den Umkehrosmosebereich dar, ab dem der Permeatfluss mithilfe von Gl. (3-29) beschrieben werden kann. Die hiermit gezeigte Verknüpfung zwischen den unterschiedlichen Membrantrennprozessen für dichte Membranen verdeutlicht im Gegensatz zum PFM für poröse Membranen die Ganzheitlichkeit des Ansatzes. Jeder Prozess nach dem Lösungs-Diffusions-Modell taucht damit im aufgespannten Bereich von Abb. 3-5 auf.

Im Lösungs-Diffusions-Modell wird die Annahme getroffen, dass die Partialflüsse der Komponenten allein von Triebkraft und Interaktion mit der Membran abhängig sind und nicht von Wechselwirkungen der Partialflüsse untereinander, da seine Grundlage, das Fick'sche Gesetz, auf dem System einer permeierenden Komponente und einer Membran beruht (Melin und Rautenbach 2007; Baker 2012; Marchetti et al. 2014). Bei Membrantrennverfahren wie der Umkehrosmose, bei denen die Permeatflüsse der Salze im Vergleich zum Wasserfluss in der Regel durch Wahl der Prozessbedingungen vernachlässigbar klein sind, stellt diese Annahme kein Problem dar. Bei Gemischen mit organischen Lösungsmitteln wie der Pervaporation oder der Nanofiltration kann das Vernachlässigen der Kopplungseffekte (englisch coupling) zwischen den Partialflüssen der Permeanden zu Abweichungen des Modells von experimentellen Beobachtungen führen (Melin und Rautenbach 2007; Marchetti et al. 2014; Paul 2004). Die Kopplungseffekte können dabei auf Interaktionen der Komponenten

untereinander bei der Diffusion (coupled diffusion) oder beispielsweise auf dem Schwellverhalten der Membran aufgrund der Konzentration einer Komponente basieren. Um die Diffusion von Mehrkomponentensystemen durch eine Membran zu beschreiben, kann die Diffusionstheorie nach Maxwell-Stefan verwendet werden (Maxwell 1867; Stefan 1871; Taylor und Krishna 1993; Wesselingh und Krishna 2006; Heintz und Stephan 1994b; Baker 2012; Marchetti et al. 2014). Für die Verwendung des Maxwell-Stefan-Ansatzes zur Beschreibung der Diffusion in dichten Membranen bleibt abzuwägen, ob die mathematische Komplexität und die Bestimmung der mehrdimensionalen Diffusionskoeffizienten zu einer zweckmäßigen Verbesserung der Genauigkeit des Transportansatzes führen. Bei der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten hydrophilen Pervaporation von Gemischen aus Ethanol und Ethylacetat mit Wasser wird der Einfluss der Wasserkonzentration auf den Ethanol- und Ethylacetatfluss über die gewählte semi-empirische Gleichung zur Beschreibung der Permeanz implementiert.

#### **3.1.3 Bestimmung der Permeanz bei Pervaporationen**

In der Literatur existieren unterschiedliche Ansätze zur Bestimmung der Permeanz  $Q_i$  bei Pervaporationsprozessen. Die Permeanz beschreibt somit ebenso wie die Permeabilität das Sorptions- und Diffusionsverhalten der einzelnen Komponenten in der betrachteten Membran. Beide Vorgänge weisen eine starke Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Feedlösung und der Temperatur auf. Um das jeweils vorhandene Membran-Stoffsystem zu beschreiben, haben sich unterschiedliche semi-empirische Gleichungen in der Literatur etabliert. Für Short-cut-Modelle kann von einem konstanten Wert für die Permeanz ausgegangen werden. Für kleine Schwankungen der Feedzusammensetzung und konstanter Temperatur kann auf diese Weise durch nur wenige Experimente eine aussagekräftige Vorhersage der Größenordnung von Fluss und Aufreinigung erzielt werden (Kreis und Górak 2006).

$$Q_i = \text{constant} \quad (3-59)$$

Für instationäre Prozesse, bei denen weder Feedzusammensetzung noch Temperatur als konstant anzunehmen sind, reicht dieses vereinfachte Modell nicht mehr aus. Um der Kinetik der Sorption und Diffusion Rechnung zu tragen, hat sich daher als gängigste Grundgleichung zur Beschreibung einer temperaturabhängigen Permeanz eine an den Arrhenius-Ansatz angelehnte Darstellung durchgesetzt (Schiffmann und Repke 2011):

$$Q_i = Q_i^0 \cdot \exp\left(-\frac{B_i}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right). \quad (3-60)$$

Der Permeanzparameter  $B_i$  bei Raumtemperatur  $T_0$ , der in der Literatur häufig als Aktivierungsenergie bezeichnet wird und die Referenzpermeanz  $Q_i^0$  (Koch und Górak 2014), sind pseudo-physikalische Parameter, die mithilfe von experimentellen Daten ermittelt werden können. Vor allem bei der hydrophilen Pervaporation mit Polymermembranen spielt die Zusammensetzung des Feeds jedoch eine nicht zu vernachlässigende Rolle. Im Gegensatz zu inerten Membranmaterialien wie Silica- oder Zeolithmembranen, werden Polymere durch die Anwesenheit eines Plastifizierungsmittels, häufig die bevorzugt permeierende Komponente, in ihren Sorptions-, Diffusions- als auch strukturellen Eigenschaften verändert. Um die Abhängigkeit der Permeanz von der Wasserkonzentration für hydrophile Membranen zu implementieren, kann der Arrhenius-Ansatz wie in Gl. (3-61) oder Gl. (3-62) modifiziert werden (Schiffmann und Repke 2011; Koch und Górak 2014):

$$Q_i = Q_i^0 \cdot \exp\left(A_i w_{H_2O} - \frac{B_i}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right) \quad (3-61)$$

$$Q_i = Q_i^0 \cdot w_{H_2O}^{A_i} \cdot \exp\left(-\frac{B_i}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right) \quad (3-62)$$



In einigen Fällen wurde keine Temperaturabhängigkeit der Permeanz beobachtet. Dies deutet auf einen Ausgleich zwischen der Verschiebung des Gleichgewichts des exothermen Sorptionsvorgangs und der Beschleunigung des Diffusionsprozesses und damit auf eine temperaturunabhängige Permeanz hin (Koch et al. 2013). In solchen Fällen beeinflusst eine Änderung der Feedtemperatur allein die Triebkraft. Die Fähigkeit eines Prozesses fluide Gemische zu trennen wird üblicherweise mithilfe von Trennfaktoren oder der Selektivität beschrieben. Die binäre Selektivität ist bei der Pervaporation oder der Gastrennung definiert als das Permeanzverhältnis aus der stärker permeierenden Komponente über der schwächer permeierenden Komponente (Wijmans 2003):

$$\alpha_{ij} = \frac{Q_i}{Q_j}. \quad (3-63)$$

## 3.2 Stoffaustausch an Membranen

Die Grundlage der in Abschnitt 3.2.2 eingeführten Konzentrationspolarisation für Tangentialflussfiltrationen ist der diffusive Rücktransport aufgrund des sich ausgebildeten Konzentrationsgradienten zwischen der Bulk-Phase und der Membranoberfläche. Der Rücktransport der Partikel oder Moleküle kann jedoch auch auf hydrodynamischen Effekten basieren. Dabei resultiert der Rücktransport auf der Scherkraft, die durch den Geschwindigkeitsgradienten zwischen Bulk und Deckschicht induziert wird (Melin und Rautenbach 2007). Abb. 3-6 verdeutlicht dabei, dass der Einfluss diffusiver und hydrodynamischer Effekte auf den Permeatfluss elementar von der Partikel- oder Molekülgröße abhängt. Es wird deutlich, dass Ultrafiltrationsprozesse und Membrantrennverfahren mit noch kleineren Molekülgrößen (Nanofiltration, Umkehrosmose, Pervaporation) durch den diffusiven Rücktransport beeinflusst werden. Größere Moleküle führen bei der Ultrafiltration zu einem kleineren Permeatfluss. Im Gegensatz dazu basiert der Rücktransport bei der Mikrofiltration auf hydrodynamischen Effekten. Zur Abbildung der

hydrodynamischen Effekte sind im Wesentlichen drei Ansätze aus der Literatur bekannt (Melin und Rautenbach 2007):

- Erweitertes Diffusionsmodell,
- Ablagerungsmodelle und
- Deckschichtmodelle.

Die erweiterten Diffusionsmodelle beschreiben den Rücktransport der Partikel von der Membran in die Bulk-Phase durch scherinduzierte hydrodynamische Diffusion (Knutsen und Davis 2006). Der in Gl. (3-75) dargestellte Diffusionskoeffizient zur Beschreibung der Konzentrationspolarisation rührt aus der Brown'schen Molekularbewegung (Ripperger 1993). Kühlere Umgebungstemperaturen und größere Partikel oder Moleküle führen demnach zu einem kleineren Diffusionskoeffizienten. Abb. 3-6 zeigt, dass ab einer Partikelgröße  $> 0,1 \mu\text{m}$  der Permeatfluss jedoch wieder zunimmt. Um die ansteigende Rücktransportrate für größere Partikel beschreiben zu können, wird der effektive Diffusionskoeffizient  $D_{eff}$  eingeführt. Dieser beschreibt die scherinduzierte hydrodynamische Diffusion, welche von der Wandschubspannung und der Partikelgröße abhängig ist (Zydney und Colton 1986):

$$D_{eff} = \frac{B d_p^2 \tau_w}{\eta} f(c_f) \quad (3-64)$$

mit der Wandschubspannung  $\tau_w$ , dem Partikeldurchmesser  $d_p$ , der Viskosität  $\eta$ , einer konzentrationsabhängigen Funktion  $f(c_f)$  und der Konstante  $B$ . Dies verdeutlicht den empirischen Ansatz dieses Modells (Belfort et al. 1994).

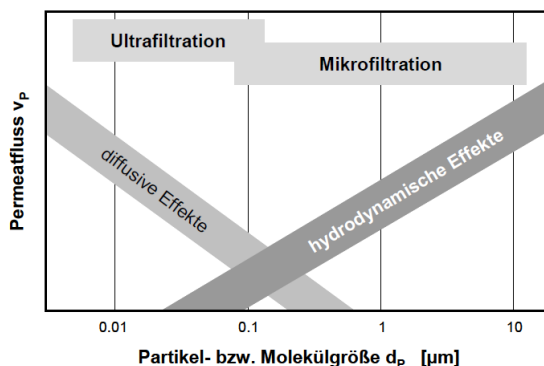


Abb. 3-6: Einfluss diffusiver und hydrodynamischer Effekte auf den Permeatfluss in Abhängigkeit der Partikelgröße. Adaptiert von (Melin und Rautenbach 2007).

### 3.2.1 Hydrodynamische Modelle an Membranoberflächen

Die Ablagerungsmodelle basieren auf den in Abb. 3-7 aufgeführten Kräften. Ein Partikel wird sich demnach nur dann ablagern, wenn die Schleppkraft infolge der Strömung  $F_x$  kleiner als die Haftkraft  $F_R$  ist. Daraus folgt, dass sich kleine Partikel eher ablagern als große (Schock 1985). Alternative Ablagerungsmodelle betrachten die Ablagerung von Partikeln in den Maschen eines Siebs und ersetzen damit die Haftbedingung durch Reibung mittels Ablagerungsbedingung in den Siebmaschen (Fischer und Raasch 1984; Fischer 1987; Ripperger 1993). Die Ablagerung von Partikeln führt zu einer sich aufbauenden Deckschicht. Aus dieser folgt ein hydraulischer Membranwiderstand, der in den Ablagerungsmodellen nur indirekt in Fittingparametern berücksichtigt ist (Ripperger 1993).

Die Grundlage von Deckschichtmodellen bildet die Erweiterung der Darcy-Gleichung um den hydraulischen Deckschichtwiderstand  $R_{DS}$ :

$$J_V = \frac{\Delta p_{TM}}{\eta_P} \cdot \frac{1}{R_M + R_{DS}}. \quad (3-65)$$

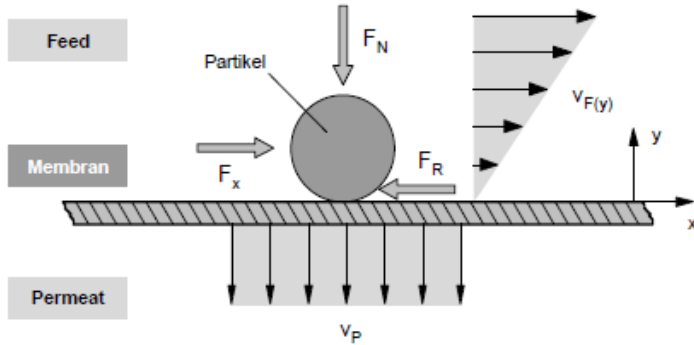


Abb. 3-7: Kräfteverhältnisse an einem Partikel. Adaptiert nach (Melin und Rautenbach 2007; Schock 1985).

Für die Beschreibung des Deckschichtwiderstands existieren verschiedene empirische Modelle. Eine in der Literatur sehr häufig anzutreffende Beschreibung verknüpft den Deckschichtwiderstand mit der Wandschubspannung, der Konzentration der Partikel und davon abhängigen Viskosität und Dichte sowie einer druckdifferenzabhängigen Funktion (Gernedel und Kessler 1981):

$$R_{DS} = \frac{\eta_f c_f}{\tau_w \rho_f} \cdot f(TMP), \quad (3-66)$$

mit der Dichte des Feedgemisches  $\rho_f$ . Erweiterte Deckschichtmodelle unterteilen den Deckschichtwiderstand in einen spezifischen Deckschichtwiderstand und eine Deckschichthöhe. Hierbei wird der spezifische Deckschichtwiderstand häufig mithilfe der Carman-Kozeny-Gleichung abgeschätzt (Kozeny 1927; Carman 1937; Ripperger 1993):

$$r_{DS} = \frac{160 \cdot (1 - \epsilon)^2}{d_p^2 \cdot \epsilon^3}, \quad (3-67)$$

mit dem Lückengrad der Deckschicht  $\epsilon$ . Der Permeatfluss lässt sich damit nach Gl. 3-68 berechnen (Ripperger 1993):

$$J_V = \sqrt{\frac{k_1 \lambda \Delta p \rho_f (\rho_{Par} - c_f)}{8 c_f \eta_f r_{DS} \eta_p}} u, \quad (3-68)$$

mit dem Reibungsbeiwert  $\lambda$  und der Proportionalitätskonstanten der Rücktransportrate  $k_1$ .

### 3.2.2 Konzentrationspolarisation

Bei Tangentialflussfiltrationen stellen die Konzentrationspolarisation und die daraus resultierenden geringeren Permeatflüsse eine bedeutende Problematik dar. Michaels beschrieb dabei diesen Effekt durch das Aufstellen und Lösen der stationären Massenbilanz der Grenzschicht auf der Membranoberfläche, auch bekannt als Stagnant-Film-Modell (SFM) (Michaels 1968). Wie bereits in der Filmtheorie beschrieben, ist die Fließgeschwindigkeit eines Fluides an der Wand null, wodurch sich eine Grenzschicht ausbildet (Baker et al. 1997). Die Grenzschicht ist dabei in Abb. 3-8 durch eine gestrichelte Linie dargestellt. Als Konsequenz der Triebkraft des Membrantrennprozesses erfolgt ein konvektiver Stofftransport vom Bulk in die Grenzschicht:

$$J_{i,Konv} = J_{total} \cdot w_i, \quad (3-69)$$

mit dem Massenanteil der Komponente  $i$   $w_i$ . Der Permeatfluss bestehend aus den die Membran permeierenden Komponenten verlässt die Grenzschicht in Richtung der Permeatseite:

$$J_{i,TM} = J_{total} \cdot w_{i,P}, \quad (3-70)$$

Die zurückgehaltenen Komponenten reichern sich an der Membranoberfläche an, wohingegen sich die permeierenden Komponenten abreichern. Der sich damit zwischen der Grenzschicht und dem Bulk entwickelnde Konzentrationsgradient induziert die Fick'sche Diffusion, je nach Richtung des Gefälles in Richtung des Bulk oder des Permeats (Sherwood et al. 1965; Fick 2006).

$$J_{i,Diff} = -\rho_{total,F} \cdot D_i \frac{dw_i}{dz}, \quad (3-71)$$

Das Bilanzieren der laminaren Grenzschicht und anschließendes Ersetzen der ein- und ausgehenden Stoffströme durch Gl. (3-69) bis Gl. (3-71) liefert:

$$J_{i,Konv} + J_{i,Diff} = J_{i,TM}, \quad (3-72)$$

$$J_{total} \cdot w_i + \rho_{total,f} \cdot D_i \frac{dw_i}{dz} = J_{total} \cdot w_{i,p}, \quad (3-73)$$

mit dem Diffusionskoeffizienten  $D_i$ , der Gemischdichte des Feeds  $\rho_{total,F}$  und dem Gesamtpermeatfluss  $J_{total}$ . Integration von Gl. (3-73) mit den in Gl. (3-74) dargestellten Integrationsgrenzen und die anschließende Umformung liefert die Konzentrationspolarisationsgleichung respektive das SFM:

$$\int_{w_i=w_{i,fm}}^{w_i=w_{i,f}} \frac{dw_i}{w_i - w_{i,p}} = - \int_{z=0}^{z=\delta} \frac{J_{total}}{\rho_{total,f} \cdot D_i} dz, \quad (3-74)$$

$$J_{total} = \rho_{total,f} \frac{D_i}{\delta_{lam}} \ln \left( \frac{w_{i,fm} - w_{i,p}}{w_{i,f} - w_{i,p}} \right). \quad (3-75)$$

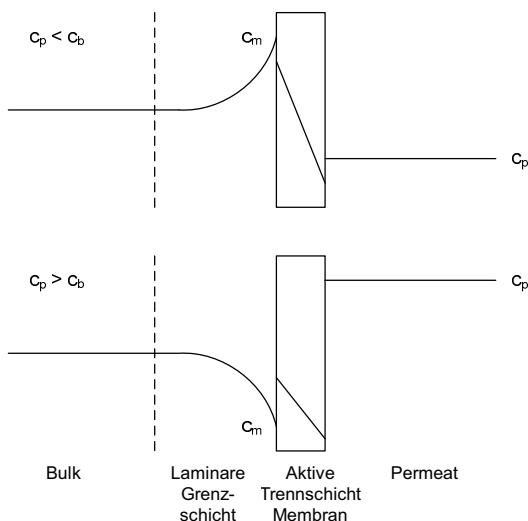
Der Index  $fm$  steht dabei für die Membranoberfläche auf der Feedseite. Das Verhältnis aus Diffusionskoeffizient  $D_i$  und der Grenzschichtdicke  $\delta_{lam}$  kann durch den Stofftransportkoeffizienten  $k_i$  ersetzt werden.

$$k_i = \frac{D_i}{\delta_{lam}} \quad (3-76)$$

Aus Abb. 3-8 wird deutlich, dass der Effekt der Konzentrationspolarisation für dichte Membranen die Selektivität auf zwei Wegen beeinflusst. Die stärker zurückgehaltene Komponente reichert sich an der Membranoberfläche an und führt damit zu einer Erhöhung des Partialdrucks als Triebkraft sowie folglich des Permeatflusses (siehe Gl. (3-58)). Umgekehrt wird die stärker permeierende Komponente an der Membranoberfläche abgereichert, was in einem geringeren

Permeatfluss mündet. Beide Effekte haben einen negativen Einfluss auf die Selektivität des Membrantrennprozesses. Eine Erhöhung des Stofftransportkoeffizienten und die damit einhergehende Verbesserung des diffusiven Stofftransports verringern dabei den Einfluss der Konzentrationspolarisation auf Permeatfluss und Selektivität. Bei der Ultrafiltration von Proteinen mit dem Ziel der Aufkonzentrierung oder des Pufferaustauschs in der biotechnologischen oder Lebensmittelindustrie hat die Konzentrationspolarisation einen großen Einfluss. Hier wird der Permeatfluss häufig als volumetrischer Permeatfluss des Puffers und die Konzentration in g/L dargestellt:

$$J_v = k_f \ln \left( \frac{c_m - c_p}{c_b - c_p} \right). \quad (3-77)$$



**Abb. 3-8: Darstellung des Effekts der Konzentrationspolarisation für eine sich an der Membranoberfläche akkumulierende Komponente (oben) und einer sich durch Permeation abreichernde Komponente (unten). Adaptiert nach (Wijmans et al. 1996).**

Auch bei Ultrafiltrationsprozessen gilt es durch das Optimieren der Hydrodynamik oder Prozessbedingungen den Stofftransportkoeffizienten zu erhöhen. Die damit einhergehende Verbesserung des Permeatflusses kann in der Prozessauslegung genutzt werden, um bei gleichbleibender Membranfläche

die Prozessdauer oder umgekehrt die notwendige Membranfläche zu verringern. Überschreitet die Wandkonzentration des Proteins  $c_m$  aufgrund der Wahl eines zu hohen Transmembrandrucks und eines zu kleinen diffusiven Rücktransports des Proteins in den Bulk die sogenannte Gelkonzentration  $c_g$ , bildet sich eine Gelschicht auf der Membranoberfläche aus (Bixler et al. 1968; Blatt et al. 1970; Wijmans et al. 1984; Melin und Rautenbach 2007; Michaels 1968; Baker 2012). Die Ausbildung der Gelschicht wird mit dem Gelschicht-Modell (englisch gel layer model) beschrieben. Nach dem Gelschicht-Modell hat eine weitere Erhöhung des Transmembrandrucks eine dickere Gelschicht zufolge und führt damit zu keiner Erhöhung des Permeatflusses, wie es eigentlich das Gesetz von Darcy besagt. Dabei stellt sich der limitierende Permeatfluss  $J_V^{lim}$  nach Gl. (3-78) ein (Bacchin et al. 2006).

$$J_V^{lim} = k_f \ln \left( \frac{c_g}{c_b} \right). \quad (3-78)$$

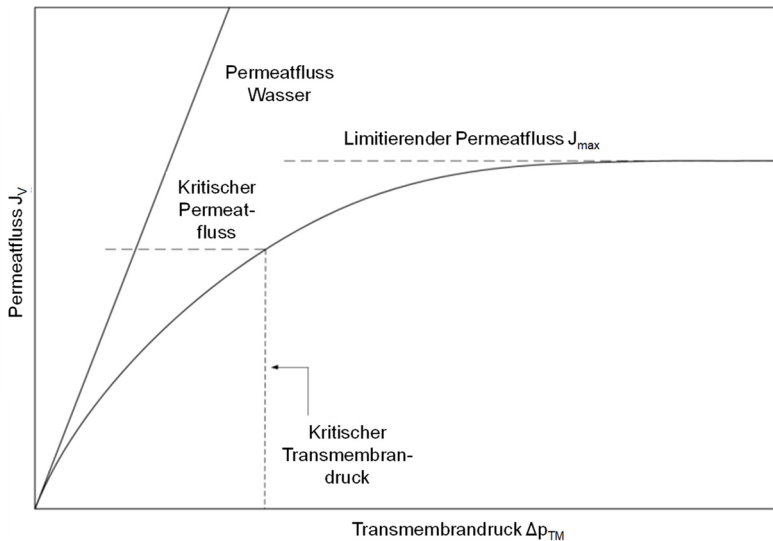


Abb. 3-9: Permeatfluss gegen Transmembrandruck. Adaptiert nach (Baker 2012).

Im Extremfall führt ein zu hoher Transmembrandruck sogar zu einem Kompaktieren der Gelschicht, wodurch der Permeatfluss sogar sinkt (Baker 2012). Um das Formen einer Gelschicht auf der Membranoberfläche und die



Addition eines Stofftransportwiderstands zu verhindern, ist es ratsam, den Transmembrandruck unterhalb des so genannten kritischen Drucks zu halten (Baker 2012). Abb. 3-9 verdeutlicht dabei, dass sich oberhalb des kritischen Transmembrandrucks der Permeatfluss dem limitierenden Permeatfluss nähert.

Die Gelkonzentrationen von Proteinen wie Bovine Serum Albumine (BSA) finden sich in der Literatur. Dabei wird häufig die Konzentration angegeben, ab der ein Protein in einer Pufferlösung ausfällt. Das Gelschicht-Modell setzt damit voraus, dass die Gelkonzentration von Lösungsmittel und gelöstem Protein abhängig ist. In der Praxis hat sich jedoch gezeigt, dass unterschiedliche Module und Membranen zu verschiedenen Gelkonzentrationen bei gleichem Stoffsystem geführt haben (Wijmans et al. 1984; Aimar und Field 1992; Baker 2012). Die Gelkonzentration wird des Weiteren vom Denaturierungsverhalten eines Proteins beeinflusst (Meireles et al. 1991). Für das in Abschnitt 5 genutzte Protein BSA wird die Gelkonzentration für einen pH-Wert von 7 mit 575 g/L (Shen und Probst 1977) und bei einem pH-Wert 6,8 mit 585 g/L (Kozinski und Lightfoot 1972) angegeben. Für einen niedrigeren pH-Wert von 4,7 wurde eine Gelkonzentration von 340 g/L ermittelt (Probst et al. 1979).

#### **3.2.3 Osmotic-Pressure-Modell**

Das Gelschicht-Modell ist bei Ultrafiltrationsprozessen anwendbar für TMPs oberhalb des kritischen Drucks. Bei geringerem Druck ist es nicht in der Lage, die Abweichung des Permeatflusses vom linearen Wasserpermeatfluss aus Abb. 3-9 korrekt abzubilden. Das Osmotic-Pressure-Modell (OPM) kann in diesem Bereich eingesetzt werden. Als Konsequenz der signifikanten Konzentrationsdifferenz zwischen dem Bulk und der Membranoberfläche sowie der Interaktion der gelösten Stoffe untereinander, ist der osmotische Druck zurückgehaltener Komponenten nicht vernachlässigbar (Wijmans et al. 1984; Kozinski und Lightfoot 1972; Goldsmith 1971; Bowen und Jenner 1995).

Damit reduziert die osmotische Druckdifferenz der Komponente  $i$  den hydrostatischen Druck und damit die Triebkraft des Ultrafiltrationsprozesses. Dieses führt als Konsequenz zu einem geringeren Permeatfluss. Dieser wird

dabei ähnlich zur Umkehrosmose durch Aufnehmen der osmotischen Druckdifferenz in Darcys Gesetz berechnet (Darcy 1856; Melin und Rautenbach 2007; Goldsmith 1971; Kozinski und Lightfoot 1972; Wijmans et al. 1984; Baker 2012):

$$J_V = \frac{\Delta p_{TM} - \Delta \pi}{\eta_p R_m}, \quad (3-79)$$

mit dem Transmembrandruck  $\Delta p_{TM}$  als hydrostatische Druckdifferenz, der osmotischen Druckdifferenz  $\Delta \pi$ , der Permeatviskosität  $\eta_p$  und dem statischen Membranwiderstand  $R_m$ . Für eine Retention des gelösten Stoffes  $i$  von 100 % vereinfacht sich Gl. (3-79) zu:

$$J_V = \frac{\Delta p_{TM} - \pi_m}{\eta_p R_m}. \quad (3-80)$$

Daraus folgt, dass eine Erhöhung des hydraulischen Drucks und damit einhergehend eine höhere Wandkonzentration  $c_m$  auch einen höheren osmotischen Druck bewirkt. Dadurch wird die eigentlich größere Triebkraft um den höheren osmotischen Druck reduziert (Wijmans et al. 1984; Kozinski und Lightfoot 1972; Goldsmith 1971). Um die Auswirkungen auf den Permeatfluss zu ermitteln, ist es notwendig, den osmotischen Druck der gelösten Komponente an der Membranoberfläche zu ermitteln. Tabelle 3-1 listet dazu Berechnungsmethoden aus der Literatur auf.

**Tabelle 3-1: Korrelationen für die Bestimmung des osmotischen Drucks  $\pi_m$  in Abhängigkeit der Konzentration  $c_m$ .**

Korrelation	Quelle	Gleichung
$\pi_m = R T c_m M^{-1}$	(van den Berg und Smolders 1990)	(3-81)
$\pi_m = a c_m^n$	(Wijmans et al. 1984)	(3-82)
$\pi_m = A_1 c_m + A_2 c_m^2 + A_3 c_m^3$	(Vilker et al. 1984)	(3-83)

Das Implementieren des Stagnant-Film-Modells aus Gl. (3-77) und der Virialgleichung aus Gl. (3-83) in das Gesetz von Darcy aus Gl. (3-80) liefert

Gl. (3-84), in der der Permeatfluss in Abhängigkeit von der Bulkkonzentration berechnet werden kann.

$$J_v = \frac{\Delta p_{TM} - \left[ A_1 c_b \exp(J_v/k_f) - A_2 \{c_b \exp(J_v/k_f)\}^2 - A_3 \{c_b \exp(J_v/k_f)\}^3 \right]}{\eta_p R_m} \quad (3-84)$$

Um den Permeatfluss nach Gl. (3-84) zu berechnen, ist es essentiell, Kenntnisse über den Transmembrandruck, den Virialkoeffizienten des zu untersuchenden Proteins, den Stofftransportkoeffizienten, die Permeatviskosität und den statischen Membranwiderstand zu haben.

In Analogie zur Elektrotechnik, Wärmelehre oder dem Deckschichtwiderstand aus Gl. (3-65) existiert zur Beschreibung des Permeatflusses über den gesamten Druckbereich aus Abb. 3-9 das Resistance-Modell (Wijmans et al. 1985; Cheryan 1998). Dabei werden einzelne Stofftransportwiderstände wie der statische Membranwiderstand, der Widerstand durch die Grenzschicht, der Widerstand der Gelschicht oder der Fouling-Widerstand in das Gesetz von Darcy integriert:

$$J_v = \frac{\Delta p_{TM}}{\eta_p (R_m + R_b + R_{gel} + R_f)} \quad (3-85)$$

Die komplexe Erfassung der Einzelwiderstände für unterschiedliche Versuchsbedingungen macht das Resistance-Modell im Vergleich zum dargestellten Ansatz des OPM aus Sicht des Autors weniger praktikabel. Aus diesem Grund wird im weiteren Verlauf zur Beschreibung des Permeatflusses abweichend vom idealen Wasserfluss das OPM verwendet.

### 3.2.4 Bestimmungsmethoden für den Stofftransportkoeffizienten

In der Literatur sind unterschiedliche Methoden bekannt, die den Stofftransportkoeffizienten als Funktion von physikalischen Eigenschaften, Kanalgeometrien und Prozessparametern korrelieren (Cheryan 1998). In Analogie zur Wärmeübertragung, bei der die Verwendung des  $\pi$ -Theorems zur Entwicklung der Nußelt-Korrelation, basierend auf den dimensionslosen

Ingenieurskennzahlen Reynolds- oder Rayleigh-, Prandtl- und Nußelt-Zahl, geführt hat, wurde die Sherwood-Korrelation zur Beschreibung des Stofftransports entwickelt (Sherwood et al. 1975; Cheryan 1998):

$$Sh = a_1 Re^{a_2} Sc^{a_3} \left( \frac{d_H}{L} \right)^{a_4}. \quad (3-86)$$

Die Schmidt-Zahl  $Sc$  beschreibt dabei als Analogon zur Prandtl-Zahl der Wärmeübertragung das Verhältnis von diffusivem Impulstransport zu diffusivem Stofftransport:

$$Sc = \frac{\eta}{\rho D}. \quad (3-87)$$

Die Reynolds-Zahl  $Re$  stellt in der Strömungsmechanik das Verhältnis aus Trägheits- zu Zähigkeitskräften dar:

$$Re = \frac{u_{eff} L_{ch} \rho}{\eta}. \quad (3-88)$$

Die Sherwood-Zahl, als Analogon der Nußelt-Zahl der Wärmelehre, betrachtet das Verhältnis aus effektivem Stofftransport zu diffusivem Stofftransport:

$$Sh = \frac{k_f L_{ch}}{D}. \quad (3-89)$$

$L_{ch}$  stellt dabei die charakteristische Länge und  $u_{eff}$  die effektive Geschwindigkeit dar. Bei der Verwendung von Geweben im Feedkanal berücksichtigt die effektive Geschwindigkeit dabei das Gewebevolumen. Die Kontinuitätsgleichung wird dabei um den Lückengrad  $\varepsilon$  erweitert:

$$u_{eff} = \frac{\dot{V}}{A_{quer} \varepsilon}, \quad (3-90)$$

mit dem Volumenstrom  $\dot{V}$  und der Querschnittsfläche des Kanals  $A_{quer}$  (Saeed 2012). Tabelle 3-2 listet gängige Literaturdaten für die Koeffizienten  $a_1$  bis  $a_4$  der Sherwood-Korrelation aus Gl. (3-86) in Abhängigkeit des

Strömungsregimes und der Ausbildung von Konzentrations- und Geschwindigkeitsprofil. Darüber hinaus finden sich in der Literatur weitere Werte für untersuchte Module, Stoffsysteme und Versuchsdaten, der genannten spezifischen Koeffizienten (Schock und Miquel 1987; Da Costa et al. 1991; Da Costa et al. 1993, 1994; Li et al. 2002, 2004, 2005; Koutsou et al. 2009). Die Koeffizienten  $a_2$  und  $a_4$  sind abhängig vom Geschwindigkeits- und Konzentrationsprofil. Bei laminarer Strömung in einem Leerkanal mit voll ausgebildetem Geschwindigkeitsprofil und einem sich über die Kanallänge ausbildenden Konzentrationsprofil haben  $a_2$  und  $a_4$  den Wert 0,33 (Cheryan 1998). Bei SC, in denen das eingesetzte Gewebe die Kanalhöhe vorgibt, bildet sich ein Geschwindigkeits- und Konzentrationsprofil über der Kanallänge aus. In diesem Fall haben  $a_2$  und  $a_4$  den Wert 0,5 (Cheryan 1998). Der Koeffizient  $a_3$  wird in der Literatur auf den Wert 0,33 gesetzt, da in den meisten Fällen die Strecke zum Profilaufbau beginnend am Kanaleingang deutlich länger ist, als der Kanal selbst (Cheryan 1998). Der verbleibende Koeffizient  $a_1$  wird als Korrekturfaktor zur Beschreibung der Abweichung der Stoffdaten der Lösung (Dichte, Viskosität und Diffusivität) zwischen Bulk und Membranoberfläche verwendet (Kozinski und Lightfoot 1972; Cheryan 1998).

**Tabelle 3-2: Literaturübersicht der verwendeten Koeffizienten in Sherwood-Korrelationen (Cheryan 1998).**

<b>Strömungs- regime</b>	<b><math>a_1</math></b>	<b><math>a_2</math></b>	<b><math>a_3</math></b>	<b><math>a_4</math></b>	<b>Beding- ungen</b>	<b>Quelle</b>
laminar	1,62	0,33	0,33	0,33	I	(Leveque 1928)
laminar	1,86	0,33	0,33	0,33	II	(Sieder und Tate 1936)
laminar	0,664	0,5	0,33	0,5	III	(Gröber und Erk 1961)
turbulent	0,023	0,8	0,33	0	IV	(Cheryan 1998; Gekas und Hallström 1987; Deissler 1961)

**I:  $100 < Re$ ,  $Sc \cdot d_H/L < 5000$  voll ausgebildetes Strömungsprofil**

**II:  $Re < 1800$ , voll ausgebildetes Konzentrationsprofil**

**III: Übergangsregion, Konzentrations- und Geschwindigkeitsprofil nicht voll ausgebildet**

**IV:  $Re > 4000$**

Die Determination des Stofftransportkoeffizienten mithilfe der Sherwood-Korrelation erfordert dabei nicht nur Kenntnis der relevanten Stoffdaten ( $D$ ,  $\eta$ ,  $\rho$ ) und der Modulgeometrie ( $L_{ch}$ ,  $\varepsilon$ ), sondern auch applikable Datensätze für die Koeffizienten der Sherwood-Korrelation. Daraus folgt, dass die Bestimmung dieser relevanten Daten und die Kenntnis über die in Tabelle 3-2 aufgeführten Strömungsbedingungen elementar sind.

Bei Ultrafiltrationsprozessen mit nahezu vollständiger Retention der Zielkomponente können Stofftransportkoeffizient und Wandkonzentration der Komponente über das SFM ermittelt werden. Dies ist bei der Ultrafiltration möglich, da für den Stofftransport des Gesamtprozesses die Konzentrationspolarisation die entscheidende Rolle spielt. Wird der volumetrische Fluss  $J_v$  über der logarithmierten Konzentration im Bulk  $c_b$  aufgetragen (siehe Gl. (3-77)), folgt über lineare Regression der Stofftransportkoeffizient als negative Steigung, die Wandkonzentration als Nullstelle und der Solvent- beziehungsweise Wasserpermeatfluss als Achsenabschnitt (Michaels 1968; Wijmans et al. 1984; Zydney 1997). Somit ist beispielsweise bei der Aufkonzentrierung eines Proteins mithilfe von experimentellen Daten für Permeatfluss und Konzentration eine sehr einfache Bestimmung des Stofftransportkoeffizienten des Proteins möglich. Ebenfalls bei Ultrafiltrationen kann zur Bestimmung des Stofftransportkoeffizienten das OPM herangezogen werden. Dabei wird das in Abschnitt 3.2.3 vorgestellte OPM mit dem SFM kombiniert. Für bekannte Lösungsmittelviskosität, bekannten TMP und statischen Membranwiderstand ist der osmotische Druck der gelösten Komponente an der Membranoberfläche eine Funktion des volumetrischen Permeatflusses. Unter Verwendung einer in Tabelle 3-1 gelisteten Korrelation, kann die Wandkonzentration über den osmotischen Druck ermittelt werden. Durch Auftragung des volumetrischen Permeatflusses über dem logarithmierten Verhältnis von Wandkonzentration zu Bulkkonzentration (s. Gl. (3-77)) kann der Stofftransportkoeffizient über lineare Regression berechnet werden (Goldsmith 1971; Da Costa et al. 1991; Wijmans et al. 1985; van den Berg et al. 1989; Schwinge et al. 2004a; Schwinge et al. 2004b). In Abschnitt 5.5 erfolgt ein

detaillierter Vergleich der drei aufgeführten Bestimmungsmethoden des Stofftransportkoeffizienten für die Aufkonzentrierung von BSA mithilfe einer Ultrafiltrationsmembran.

### 3.3 Distributed-Plug-Flow-Modell

Für die Beschreibung des Stofftransports in den Kanälen eines Membranmoduls kann das sogenannte Distributed Plug-Flow Modell (DPF-Modell) in Analogie zu Rohrreaktoren in der chemischen Reaktionstechnik verwendet werden (Melin und Rautenbach 2007; Levenspiel 1999). Das DPF-Modell beschreibt die zeitliche Änderung der Konzentration einer Komponente  $i$  durch eine diffusionsüberlagerte Konvektion. Dementsprechend werden in der Bilanzierung Konvektion und axiale Dispersion getrennt voneinander betrachtet (Levenspiel 1999). Gl. (3-91) bilanziert ein differentielles Volumenelement im Kanal mit dem Kanalquerschnitt als Grundfläche und der Länge  $dz$  und beinhaltet neben einem Akkumulationsterm die ein- und ausgehenden Ströme aufgrund von Konvektion und axialer Dispersion.

$$\frac{\partial m_i}{\partial t} = \dot{m}_{i,conv}|_z - \dot{m}_{i,conv}|_{z+dz} + \dot{m}_{i,disp}|_z - \dot{m}_{i,disp}|_{z+dz} \quad (3-91)$$

Um den Stofftransport ins Permeat zu inkludieren, wird Gl. (3-91) ein Stoffübergangsterm hinzugefügt:

$$\begin{aligned} \frac{\partial m_i}{\partial t} = \dot{m}_{i,conv}|_z - \dot{m}_{i,conv}|_{z+dz} + \dot{m}_{i,disp}|_z - \dot{m}_{i,disp}|_{z+dz} \\ - \dot{m}_{i,tr}|_{z+dz}. \end{aligned} \quad (3-92)$$

Jeder Term aus Gl. (3-92) kann dabei wie folgt umgestellt werden:

$$\frac{\partial m_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t}(c_i \cdot dV) = \frac{\partial}{\partial t}(c_i \cdot A_{quer} \cdot dz) = \frac{\partial c_i}{\partial t} \cdot A_{quer} \cdot dz. \quad (3-93)$$

$$\begin{aligned} \dot{m}_{i,conv}|_z - \dot{m}_{i,conv}|_{z+dz} &\approx -\frac{\partial \dot{m}_{i,conv}}{\partial z} \cdot dz = -u \cdot A_{quer} \cdot \frac{\partial c_i}{\partial z} \cdot dz \\ &= \end{aligned} \quad (3-94)$$

$$\begin{aligned} \dot{m}_{i,disp}|_z - \dot{m}_{i,disp}|_{z+dz} &\approx - \frac{\partial \dot{m}_{i,disp}}{\partial z} \cdot dz \\ &= \frac{\partial}{\partial z} \left( A_{quer} \cdot D_{ax,i} \cdot \frac{\partial c_i}{\partial z} \right) \cdot dz = A_{quer} \cdot D_{ax,i} \cdot \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} \cdot dz, \end{aligned} \quad (3-95)$$

$$\dot{m}_{i,tr} = \frac{\partial \dot{m}_{i,tr}}{\partial z} \cdot dz = J_i \cdot dA = J_i \cdot w_{ch} \cdot dz. \quad (3-96)$$

Bei den Konvektions- und Dispersionstermen in Gl. (3-94) respektive Gl. (3-95) wird die Taylorreihe dabei zur Vereinfachung nach dem ersten Glied abgebrochen. Das Einsetzen der Gl. (3-93) bis (3-96) in die Bilanzierung aus (3-92) und das Kürzen von  $A_{quer}$  und  $dz$  führt zu:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -u \cdot \frac{\partial c_i}{\partial z} + D_{ax,i} \cdot \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} - \frac{J_i}{h_{ch}}. \quad (3-97)$$

Alternativ kann durch die Division durch die Gemischdichte  $\rho_{tot}$  Gl. (3-97) mit Massenanteilen anstelle von Konzentrationen dargestellt werden:

$$\frac{\partial w_i}{\partial t} = -u \cdot \frac{\partial w_i}{\partial z} + D_{ax,i} \cdot \frac{\partial^2 w_i}{\partial z^2} - \frac{J_i}{\rho_{tot} \cdot h_{ch}}. \quad (3-98)$$

Der axiale Dispersionskoeffizient  $D_{ax}$  kann für Reynolds-Zahlen kleiner als 10.000 in Leerkanälen nach Gl. (3-99) ermittelt werden (Levenspiel 1999):

$$\frac{D_{ax}}{uL} = \frac{1}{Re \cdot Sc} + \frac{Re \cdot Sc}{192}. \quad (3-99)$$

### 3.4 Impulstransport

#### 3.4.1 Druckverlust in Leerkanälen

Kenntnis über den Druckverlust in Membranmodulen und damit auch in den Kanälen ist von essentieller Bedeutung für die Auslegung und die Optimierung von Membrantrennprozessen. Für Membrantrennverfahren wie Ultrafiltration oder Umkehrosmose, in denen die hydrostatische Druckdifferenz die Triebkraft darstellt, ist der Druckverlust auf der Feedseite von Interesse. Bei der



partialdruckgetriebenen Pervaporation hingegen ist es vor allem die Permeatseite, wie aus dem Triebkraftterm in Gl. (3-58) ersichtlich wird. Die Minimierung des Druckverlusts auf der Permeatseite wird dabei durch höhere Permeatflüsse und längere Distanzen zwischen Membran und Vakuumpumpe erschwert (Wijmans und Baker 1995; Vallieres und Favre 2004). Der Druck beziehungsweise der Druckverlust auf der Feedseite und der Sättigungsdampfdruck der Komponenten entscheiden, ob es sich um einen Gaspermeations- oder einen Pervaporationsprozess handelt. Der Druckverlust in Kanälen eines Membranmoduls kann ausgedrückt werden durch die Darcy-Weisbach-Gleichung:

$$\Delta p = c_d \frac{l}{d_h} \frac{\rho u^2}{2}. \quad (3-100)$$

Um die differentielle Druckänderung zu beschreiben wird Gl. (3-100) umgeformt:

$$\frac{dp}{dz} = -c_d \frac{\rho u^2}{2 d_h}. \quad (3-101)$$

Um den Druckverlust in Kanälen zu beschreiben, ist Kenntnis über den Strömungsbereich notwendig. Der Druckverlustbeiwert für Leerkäle in Plattenmodulen kann dabei über Gl. (3-102) für laminaren Fluss ( $Re < 2320$ ) und Gl. (3-103) für turbulenten Fluss ( $Re > 2320$ ) erfolgen (Lipnizki und Field 1999).

$$c_d = \frac{38}{Re} \quad (3-102)$$

$$c_d = \frac{1.22}{Re^{0.252}} \quad (3-103)$$

Die Implementierung von Gl. (3-102) für laminaren Fluss und Gl. (3-103) für turbulenten Fluss in Gl. (3-101) führt zu:

$$\frac{dp}{dz} = -19 \eta \frac{u}{d_h^2}, \quad (3-104)$$

$$\frac{dp}{dz} = -0.61 \eta^{0.252} \rho^{0.748} u^{1.748} \frac{1}{d_h^{1.252}}. \quad (3-105)$$

Für ein inkompressibles Fluid kann die Geschwindigkeit in beiden Strömungsbereichen über die Kontinuitätsgleichung ausgedrückt werden:

$$\frac{dp}{dz} = -19 \eta \frac{\dot{V}}{d_h^2 w_m h_{ch}}, \quad (3-106)$$

$$\frac{dp}{dz} = -0.61 \eta^{0.252} \frac{\rho^{0.748} \dot{V}^{1.748}}{d_h^{1.252} w_m^{1.748} h_{ch}^{1.748}}. \quad (3-107)$$

Bei der Pervaporation kann für kompressible Fluide das ideale Gasgesetz nach Gl. (3-111) verwendet werden, da auf der Permeatseite der Druck hinreichend klein ist.

$$u = \frac{R T \dot{n}}{p A_Q} = \frac{R T \dot{n}}{p w_m h_{ch}} \quad (3-108)$$

Das Ersetzen der Geschwindigkeit in Gl. (3-104) und Gl. (3-105) durch Gl. (3-108) resultiert in der Beschreibung des differentiellen Druckverlusts in Permeatkanälen von Pervaporationen für laminaren und turbulenten Strömungsbereich:

$$\frac{dp_p}{dz} = -19 \eta_p \frac{R T_p \dot{n}_p}{p_p w_m h_{ch,p} d_{h,p}^2}, \quad (3-109)$$

$$\frac{dp_p}{dz} = -0.61 \eta_p^{0.252} \rho_p^{0.748} \frac{\left( \frac{R T_p \dot{n}_p}{p_p w_m h_{ch,p}} \right)^{1.748}}{d_{h,p}^{1.252}}. \quad (3-110)$$

### 3.4.2 Druckverlust in Kanälen mit Gewebe oder hängendem Gewebe

Der Einsatz von Geweben in Membranmodulen beeinflusst nicht nur den Stofftransport, sondern auch den Druckverlust. Daraus folgt, dass für eine konsistente Investigation des Moduldesigns der Einfluss der Modulgeometrie auf den Druckverlust ebenso untersucht werden muss wie auf den Stofftransport (Lutz et al. 2017). Der Druckverlust  $\Delta p$  in einem Feedkanal ist definiert als die Differenz zwischen Feed- und Retentatdruck:

$$\Delta p = p_F - p_R. \quad (3-111)$$

Da Costa et al. führten ein semi-empirisches Druckverlustmodell für SC ein, das vier Effekte berücksichtigt: den Reibungswiderstand am Gewebe (erster Term), Druckwiderstand (zweiter Term), kinetische Verluste aufgrund einer Änderung der Fließrichtung (dritter Term) und den Reibungswiderstand an den Kanalwänden (vierter Term) (Da Costa et al. 1994):

$$\begin{aligned} \Delta p = & \frac{2.107 N_f \sqrt{r^3 u_{eff}^3 \sin^3 \left( \frac{\theta}{2} \right) \rho \eta}}{\bar{A}} \\ & + \frac{1}{2} c_{d,screen} N_f \frac{A_p}{\bar{A}} \rho u_{eff}^2 \sin^2 \left( \frac{\theta}{2} \right) \\ & + \frac{1}{2} \rho N_t k_\theta \frac{A_\theta}{\bar{A}} \left( \frac{u_{eff}}{\cos \left( \frac{\theta}{2} \right)} \right)^2 \\ & + 12 u_{eff} \frac{\eta L \varepsilon}{h_{tot}^2}. \end{aligned} \quad (3-112)$$

Der Reibungswiderstand am Gewebe ist unter anderem abhängig von der Fadenzahl  $N_f$  und dem Fadendurchmesser  $rr$ . Der Druckwiderstand beinhaltet den Druckverlustbeiwert des Gewebes  $c_{d,screen}$  und die frontale Projektionsfläche  $A_p$ . Der dritte Term berücksichtigt die aufgrund der Fäden des Gewebes auftretende Anzahl an Umlenkungen der Fluidströmung, den Reibungsverlustkorrekturfaktor  $k_\theta$  und die Querschnittsfläche der tatsächlichen

Flussrichtung  $A_\theta$ . Die vorgestellten Flächen  $A_p$  und  $A_\theta$  werden mithilfe der Geometrien des Gewebes und des Kanals berechnet (Da Costa et al. 1994):

$$A_p = d_f l_m, \quad (3-113)$$

$$A_\theta = l_m \frac{1}{2} h_{tot}. \quad (3-114)$$

Die in Abschnitt 5 untersuchten Ultrafiltrationskassetten verwenden SSC. Daher sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass in Gl. (3-114) die Gesamtkanalhöhe eingesetzt wird. Damit ist es mit Gl. (3-112) möglich, den Druckverlust in Ultrafiltrationskassetten mit SSC im Feedkanal zu analysieren. Um den Druckverlust von Ultrafiltrationsmodulen oder Prozessbedingungen miteinander zu vergleichen, werden in der Literatur typischerweise zwei Auftragungen verwendet. Das Auftragen des Druckverlusts über der Bulkkonzentration oder der Viskosität bei Batchdaten ist eine schnelle und simple Methode mit greifbaren beziehungsweise vorstellbaren Größen, um unterschiedliche Module zu vergleichen (Binabaji et al. 2016). Ein detaillierterer Vergleich ist die Auftragung des dimensionslosen Druckverlustbeiwerts  $c_d$  über der Reynolds-Zahl  $Re$  (Schock und Miquel 1987; Thakur et al. 2003; Da Costa et al. 1994; Koutsou et al. 2009; Haaksman et al. 2017). Die Anwendung dieser dimensionslosen Darstellung gestattet einen Vergleich zwischen Ultrafiltrationsapplikationen, bei denen verschiedene physikalische Prozessbedingungen sowie Modulgeometrien variieren. Der resultierende Graph kann dabei durch eine Potenzfunktion beschrieben werden:

$$c_d = A \cdot Re^n \quad (3-115)$$

Die Parameter  $A$  und  $n$  können dazu verwendet werden, das Druckverlustverhalten von Ultrafiltrationsmodulen zu charakterisieren.

### 3.5 Wärmetransport

Pervaporations- und Dampfpermeationsprozesse haben in der Membrantrenntechnik durch ihren Wärmeeintrag eine Sonderstellung. Der Einfluss der

Temperatur auf die Triebkraft in Gl. (3-58) und die im Prozess notwendige Verdampfungsenthalpie verdeutlichen den Bedarf einer Bilanzierung der Enthalpieströme. Bei Pervaporationen tritt zudem analog zur Konzentrationspolarisation beim Stofftransport die Temperaturpolarisation auf. Im Folgenden soll die Aufstellung der Enthalpiebilanz und die Temperaturpolarisation für eine Pervaporation diskutiert werden.

#### 3.5.1 Enthalpiebilanz Pervaporation

Unter Vernachlässigung von Wärmeverlusten durch Wärmestrahlung beinhaltet die Enthalpiebilanz eines Pervaporationsmoduls den Enthalpiestrom des Feeds, des Retentats und des Permeats. Der Feedstrom wird dabei über die Länge der Membran um den Permeatstrom und die dabei erfolgte Verdampfung der Flüssigkeit verringert (Lipnizki et al. 2002):

$$\dot{H}_f = \dot{H}_r + \dot{H}_p. \quad (3-116)$$

Der Enthalpiestrom durch die Feedlösung lässt sich über die Temperatur  $T_F$ , die gemittelte spezifische Wärmekapazität  $\tilde{c}_{p,F}$  und den Massenstrom  $\dot{m}_F$  bestimmen:

$$\dot{H}_f = \dot{m}_f \cdot \tilde{c}_{p,f} (T_F - T_0). \quad (3-117)$$

Unter der Annahme, dass die Temperatur auf der Feed- und Permeatseite der Membran identisch ist, setzt sich der Permeatenthalpiestrom zusammen aus dem Permeatfluss  $J_{total}$ , der Membranfläche  $A_m$  sowie der gemittelten spezifischen Enthalpie  $\tilde{h}_p^G$  des Permeats:

$$\dot{H}_p = \tilde{h}_p^G \cdot J_{total} \cdot A_m = \tilde{h}_p^G \cdot J_{total} \cdot w_m \cdot l_m. \quad (3-118)$$

Wird nun die Änderung des Enthalpiestroms über die diskrete Membranlänge  $\Delta z$  betrachtet, kann folgende Beziehung aufgestellt werden:

$$\begin{aligned} \dot{m}_f \cdot \tilde{c}_{p,f} (T_f - T_0) \Big|_z \\ = \dot{m}_f \cdot \tilde{c}_{p,f} (T_f - T_0) \Big|_{z+\Delta z} + \tilde{h}_p^G \cdot J_{total} \cdot w_m \cdot \Delta z \Big|_z. \end{aligned} \quad (3-119)$$

Somit ergibt sich als differentielle Änderung des Enthalpiestroms auf der Feed- und Permeatseite:

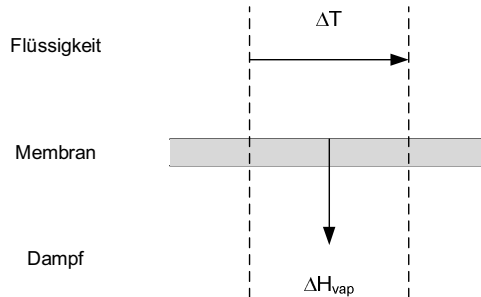
$$\frac{d\dot{H}_r(z)}{dz} = -J_{total}(z) \cdot w_m \cdot \tilde{h}_p^G, \quad (3-120)$$

$$\frac{d\dot{H}_p(z)}{dz} = J_{total}(z) \cdot w_m \cdot \tilde{h}_p^G. \quad (3-121)$$

### 3.5.2 Temperaturpolarisation

Während des Pervaporationsvorgangs findet stetig auf der permeatseitigen Membranoberfläche eine Desorption und Verdampfung der in der Membran gelösten Komponenten statt. Die dabei notwendige Verdampfungsenthalpie  $\Delta h_i^V$  wird dem Feed entzogen (siehe Abb. 3-10) und entspricht der Differenz der Enthalpie der gasförmigen und flüssigen Phase:

$$\Delta \tilde{h}_{tot}^V = \tilde{h}_p^G - \tilde{h}_p^L \quad (3-122)$$



**Abb. 3-10: Illustration des Wärmeübergangs unter Berücksichtigung der Verdampfungsenthalpie. Adaptiert nach (Lipnizki und Field 1999).**

Analog zur Konzentrationspolarisation bewirkt die sich ausbildende Grenzschicht auf der Membran einen Temperaturgradienten zwischen Bulk und Membranoberfläche. Demgemäß verringert der Temperaturgradient die

Triebkraft und damit den Permeatfluss. Der dem Feed entzogene Wärmestrom setzt sich aus dem Massenstrom des Permeats sowie der in Gl. (3-124) definierten Verdampfungsenthalpie (Lipnizki und Field 1999) zusammen:

$$\dot{H}_{vap} = J_{tot} \cdot A \cdot \Delta \tilde{h}_{tot}^{vap} = J_{tot} \cdot A \cdot (\tilde{h}_p^G - \tilde{h}_p^L). \quad (3-123)$$

Die sich daraus ergebende Temperaturdifferenz ist wiederum abhängig vom entzogenen Wärmestrom sowie der Wärmeleiteigenschaften in der laminaren Grenzschicht. Der Betrag der Temperaturdifferenz aufgrund dieser Polarisierung ergibt sich über einen allgemeinen Wärmetransportansatz:

$$\frac{\dot{H}_{vap}}{A_m} = \frac{\lambda}{\delta} (T_f - T_{fm}). \quad (3-124)$$

Analog zum Stofftransportkoeffizienten in Gl. (3-76) werden der Wärmeleitkoeffizient und die Grenzschichtdicke zum Wärmeübergangskoeffizienten zusammengefasst:

$$\alpha_{tr} = \frac{\lambda}{\delta}. \quad (3-125)$$

Die in Abschnitt 3.2.4 eingeführte Sherwood-Korrelation basiert auf der aus der Wärmeübertragung stammenden Nußelt-Korrelation:

$$Nu = \frac{\alpha_{tr} \cdot d_h}{\lambda} = a_1 \cdot Re^{a_2} \cdot Pr^{a_3} \cdot \left( \frac{d_h}{l} \right)^{a_4} \quad (3-126)$$

Damit ist die Sherwood-Zahl das Analogon der Nußelt-Zahl. Die dimensionslose Nußelt-Zahl beschreibt das Verhältnis von konvektivem zu konduktivem Wärmeübergang. Die Prandtl-Zahl beschreibt das Verhältnis von Viskosität und Temperaturleitfähigkeit (VDI 2013):

$$Pr = \frac{\eta \cdot \tilde{c}_p}{\lambda \cdot M}. \quad (3-127)$$

## 4 Auslegungswerkzeug für Pervaporationen

In diesem Abschnitt wird die Entwicklung eines Ingenieurswerkzeuges zur Auslegung von Pervaporationsprozessen erörtert. Dazu wird neben dem zugrundeliegenden physiko-chemischen Modell die Modellparameterbestimmung vorgestellt. Zur Bestimmung der Permeanz und der Validierung des Modells wurden Gemische aus Ethanol/Wasser und Ethylacetat/Wasser mit einer hydrophilen Membran dehydriert. Um die Robustheit des Modells zu untersuchen, wurde ein Versuchsplan aufgestellt, in dem die Prozessparameter wie Feedzusammensetzung, -temperatur, Permeatdruck und Cross-flow-Rate variiert werden. Die Skalierbarkeit des Modells wird anhand von Messdaten der Dehydrierung von Ethanol in einer industriellen Großanlage mit 200 m<sup>2</sup> evaluiert. Des Weiteren wird die Applikation der binären Permeanzparameter für das ternäre Gemisch Ethylacetat/Ethanol/Wasser nahe dem azeotropen Punkt untersucht.

Dieser Abschnitt basiert im Wesentlichen auf dem Artikel von Thiess et al. (Thiess et al. 2018).

### 4.1 Physiko-chemisches Modell

Die Differentialgleichungen des Pervaporationsmodells werden mithilfe eines verfahrenstechnischen Gleichungslösers berechnet. Der Berechnungsansatz erfolgt dabei über orthogonale Kollokation auf Basis der Jacobi-Matrix gekoppelt mit der Integration durch einen inkrementellen und gradkontrollierten Gear-Algorithmus. Die untersuchten Pervaporations-prozesse sind Tangentialflussfiltrationen, die im Batch-Modus gefahren werden; das heißt, das Retentat wird in den Feedtank rezykliert und das Permeat im Permeattank (den Kondensatoren) gesammelt. Aus diesem Grund ist das Modell in drei Submodelle unterteilt: das Feedtank-Modell, das Membranmodul-Modell und das Permeattank-Modell. In Feed- und Permeattank ist jeweils eine Massenbilanz implementiert. Für den Feedtank beschreibt diese die Vorlagemasse des Feedgemisches, den Feedmassenstrom und den rezyklierten Retentatstrom. Dazu werden Prozessgrößen wie die



Feedtemperatur, der Feedvolumenstrom, der Feeddruck, die Vorlagemasse und Stoffdaten wie die Dichte des Gemisches benötigt. Im Permeattank akkumuliert die Massenbilanz den Permeatstrom. Die Permeatmasse zu Prozessbeginn ist null.

Abb. 4-1 veranschaulicht die Vorgehensweise der Entwicklung des physiko-chemischen Submodells Membranmodul sowie den verwendeten Bilanzraum. Der abgebildete Bilanzraum wird diskretisiert. Um den Pervaporationsprozess im Modell abzubilden, werden Masse, Enthalpie und Impuls bilanziert. Der Bilanzraum ist dabei unterteilt in fünf Unterbereiche. Bilanzraum I bildet den Feedkanal ohne Grenzschicht auf der Membranoberfläche ab. Als Massenbilanz in Bilanzraum I wird das DPF-Modell verwendet (Gl. (3-98)). Die Randbedingungen für den Ein- und Ausgang des Kanals sind in Gl. (4-1) und (4-2) aufgeführt. Bilanzraum II stellt diese Grenzschicht dar. Bilanzraum III ist die Membran selbst. Bilanzraum IV stellt die mögliche Grenzschicht auf der Permeatseite dar, Bilanzraum V den Permeatkanal.

$$w_{r,i} \Big|_{z=0} = \frac{\dot{m}_{f,i}}{\dot{m}_{f,tot}}, \quad (4-1)$$

$$\frac{dw_{r,i}}{dz} \Big|_{z=L} = 0. \quad (4-2)$$

Gl. (3-120) wird verwendet, um die Enthalpiebilanz im Feedkanal in Bilanzraum I zu beschreiben. Die Randbedingung für den Eingang in den Feedkanal basiert auf der Feedtemperatur, der Zusammensetzung des Gemisches und dem Feedmassenstrom aus dem Feedtank:

$$\dot{H}_r \Big|_{z=0} = \dot{H}_f = \dot{m}_{f,tot} \cdot \tilde{c}_{p,f} (T_f - T_0). \quad (4-3)$$

Für die Beschreibung des Impulstransports ist in Bilanzraum I eine Kombination aus Gl. (3-106) mit den Gl. (4-4) und (4-5) als Randbedingungen in das Modell implementiert.

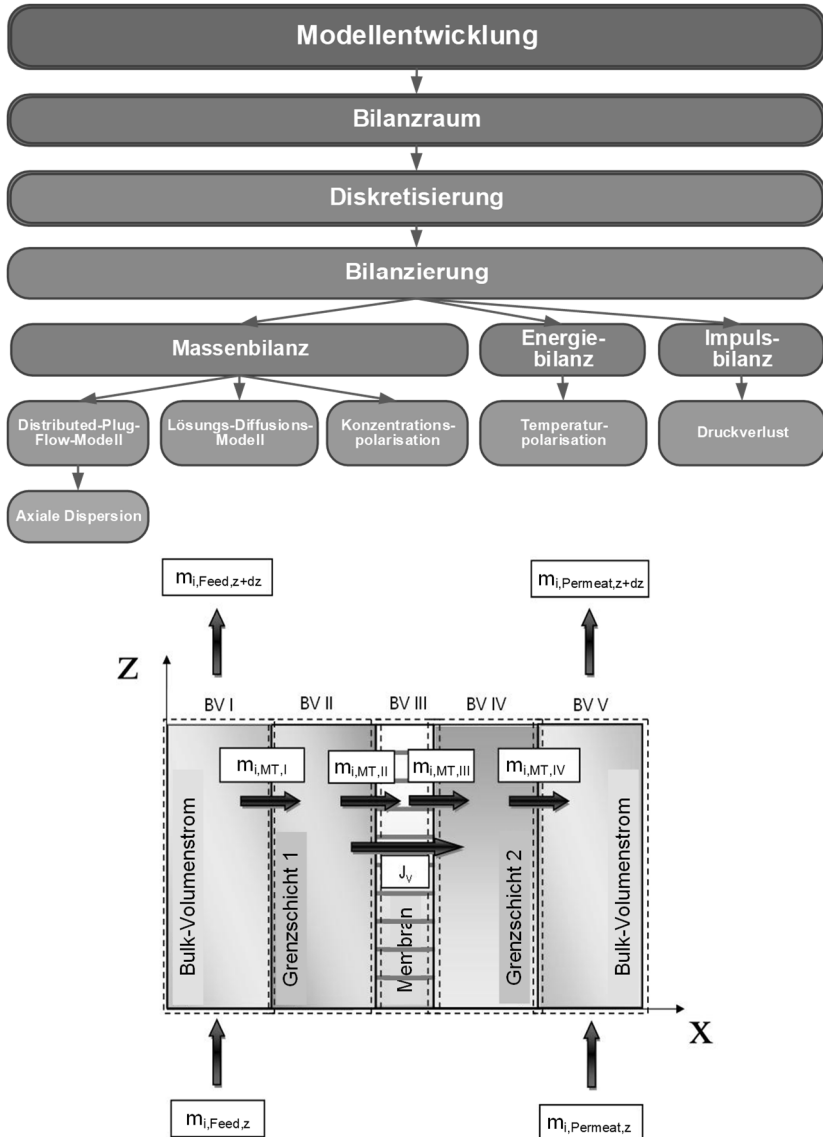


Abb. 4-1: Oben: Vorgehensweise bei der Entwicklung des physiko-chemischen Submodells Membranmodul. Unten: Verwendeter Bilanzraum des Submodells Membranmodul, samt dessen Unterteilung in fünf Unterbilanzräume. Adaptiert von (Grote et al. 2012; Thiess et al. 2018).

Mit einer Impulsbilanzierung für Bilanzraum I lässt sich der Druckverlust im Feedkanal ermitteln. Dies ermöglicht, bei Kenntnis des Sättigungsdampfdrucks der Komponenten im Feedgemisch, die Betrachtung, ob Komponenten aufgrund des sinkenden Drucks im Feedkanal verdampfen können.

$$p_r|_{z=0} = p_f \quad (4-4)$$

$$\left. \frac{dp_r}{dz} \right|_{z=L} = 0 \quad (4-5)$$

Bilanzraum II repräsentiert die laminare Grenzschicht auf der Feedseite der Membran. In diesem Bilanzraum sind die Konzentrations- und Temperaturpolarisationseffekte über Gl. (3-75) und Gl. (3-124) implementiert. Der Stofftransport durch die Membran wird in Bilanzraum III mit dem LDM aus Gl. (3-58) berechnet. Bilanzraum IV wurde im vorliegenden Modell nicht berücksichtigt. Der Stofftransport im Permeatkanal wird im Modell durch eine vereinfachte Massenbilanz dargestellt:

$$\frac{d\dot{m}_{p,i}}{dz} = J_i \cdot w_m, \quad (4-6)$$

mit der Randbedingung für den Eingang aus Gl. (4-7).

$$\dot{m}_{p,i}|_{z=0} = 0. \quad (4-7)$$

Der Druckverlust im Permeatkanal wird mithilfe der Impulsbilanzierung für Leerkäule und kompressible Fluide aus Gl. (3-109) berechnet. Gl. (4-8) und (4-9) werden dabei als Randbedingungen verwendet.

$$\left. \frac{dp_p}{dz} \right|_{z=0} = 0, \quad (4-8)$$

$$p_p|_{z=L} = p_{p.exp}. \quad (4-9)$$

## 4.2 Modellparameterbestimmung und Validierung des Modells

### 4.2.1 Bestimmung von Stoff- und Moduldaten

Stoffdaten wie Aktivitätskoeffizienten, Sättigungsdampfdrücke, Diffusionskoeffizienten, Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten, Gemischdichten, dynamische Viskositäten, molare Massen, molare Enthalpien und molare Wärmekapazität werden im Modell über *Aspen Properties*™ (AP) berechnet. Über sogenannte Call-Funktionen wird das Pervaporationsmodell mit AP verknüpft. In AP wurde dabei NRTL (Non-Random-Two-Liquids) (Renon und Prausnitz 1969)) als thermodynamisches Modell ausgewählt. Der hydraulische Durchmesser von Feed- und Permeatkanal wird unter anderem für die Berechnung der Reynolds-Zahl benötigt. Dieser ist definiert als die vierfache Querschnittsfläche geteilt durch den benetzten Umfang des Kanals:

$$d_h = 4 \frac{A_Q}{U_{wettet}} = 2 \frac{w_m \cdot h_{ch}}{w_m + h_{ch}}. \quad (4-10)$$

### 4.2.2 Bestimmung von Transport- und Dispersionskoeffizienten

Zur Ermittlung des Stofftransport- und Wärmeübergangskoeffizienten werden die Sherwood- (Gl. (3-75)) und Nußelt-Korrelation (Gl. (3-126)) verwendet. Dazu werden neben Stoffdaten und dem hydraulischen Durchmesser Daten zu den Parametern  $a_1$  to  $a_4$  benötigt. Tabelle 4-1 listet Daten zu den Parametern für Leerkänäle unter laminaren und turbulenten Strömungsbedingungen auf.

**Tabelle 4-1: Datensätze für die Parameter  $a_1$  bis  $a_4$  für die Sherwood- und Nußelt-Korrelation (Lipnizki und Field 1999; Thiess et al. 2018).**

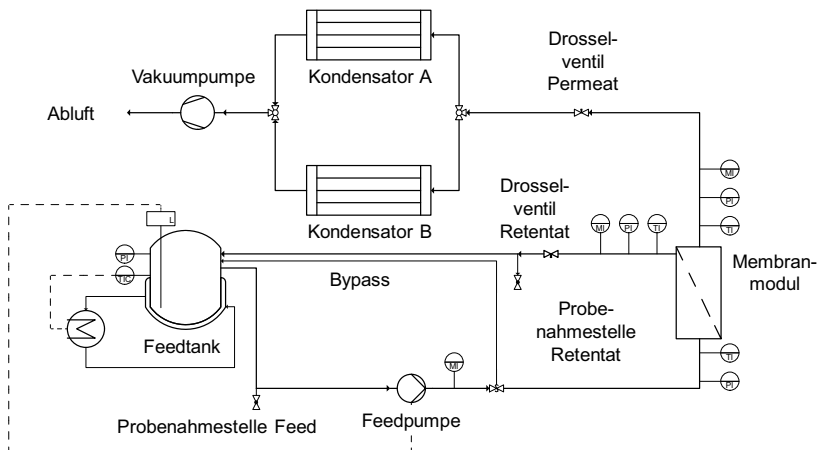
Flussbereich	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$
Laminar (Re < 2300)	1,615	0,33	0,33	0,33
Turbulent (Re > 2300)	0,026	0,80	0,30	0

Der axiale Dispersionskoeffizient  $D_{ax}$  wird mit Gl. (3-99) berechnet.

### 4.2.3 Bestimmung der Permeanz

Damit die Permeanzen der Komponenten im Feedgemisch bestimmt werden können, wurden im Rahmen dieser Arbeit Experimente durchgeführt, um eine

passende Permeanzfunktion samt Parametern zu ermitteln (siehe Abschnitt 3.1.3). In den Versuchen wurden die beiden binären Gemische Ethanol/Wasser und Ethylacetat/Wasser sowie das ternäre Gemisch Ethanol/Ethylacetat/Wasser untersucht. Die verwendeten Lösungsmittel Ethanol (VWR International) und Ethylacetat (Merck Millipore) hatten dabei eine Reinheit größer 99,5 %. Die Analyse der Organika erfolgte mittels Gaschromatographie mit einer VF-1ms Säule (Agilent). Die Messung des Wassergehalts der Proben wurde per Karl-Fischer-Titration mit einem TitroLine von SI-Analytics durchgeführt.



**Abb. 4-2: Fließbild Versuchsanlage mit der die Pervaporationsversuche durchgeführt wurden.**  
Adaptiert nach (Thiess et al. 2018)

Alle Pervaporationsexperimente wurden mit der hydrophilen PERVAP™ 4101 Membran von Deltamem (ehemals Sulzer, Schweiz) durchgeführt. Die Flachmembran ist eine Kompositmembran bestehend aus einer aktiven Trennschicht aus PVA und einer Stützschiicht aus PAN. Die Testzelle hat einen Leerkanal mit einer Kanallänge von 28,2 cm. Die Membranfläche beträgt 0,017 m². Das Fließbild der Versuchsanlage ist in Abb. 4-2 dargestellt. Zu Beginn eines jeden Experiments wurden 1,5 kg des Feedgemisches in den Feedtank gefüllt. Über einen Doppelmantel wurde der Tank temperiert und die Temperatur des Feedtanks geregelt. Die Lösung wurde mithilfe der Feedpumpe

in das Membranmodul gefördert. Das Retentat wurde in den Feedtank rezykliert. Durch Anlegen eines Unterdrucks auf der Permeatseite per Vakuumpumpe wurde die für den Prozess notwendige Partialdruckdifferenz ermöglicht. Das verdampfte Permeat wird in einen Kondensator geleitet, in dem es sich verflüssigt beziehungsweise ausfriert. Die Anlage hat zwei parallel verschaltete Kondensatoren, zwischen denen umgeschaltet werden kann. Die Kondensatoren bestehen aus einer Kühlfalle und einem Dewargefäß, welches mit Kältemittel durchspült wird. Feed, Retentat und Permeatleitung verfügen über Temperatur und Drucksensoren sowie über Massendurchflussmesser. Feed und Retentatleitung verfügen über Probenahmestellen.

Vor jedem Versuch wurde die Anlage mit der jeweiligen Feedtemperatur und geschlossenem Permeatventil für eine Stunde eingefahren. Im Anschluss wurde die Permeatpumpe eingeschaltet und nach Erreichen des gewählten Permeatdrucks das Permeatventil geöffnet. Jede Stunde sowie innerhalb der ersten zwei Stunden alle 30 Minuten, wurden Proben genommen und zwischen den Kondensatoren umgeschaltet. Dazu wurde für das Vorlagegemisch eine Nullprobe abgefüllt. Die Kühlfallen wurden geschlossen aufgetaut und von der Flüssigkeit eine Permeatprobe entnommen. Alle Versuche wurden über zehn Stunden durchgeführt. Grundlage für die Experimente der binären Stoffsysteme Ethanol/Wasser und Ethylacetat/Wasser bildet ein statistischer Versuchsplan basierend auf Design of Experiments (DoE). In dem Versuchsplan wurden die Feedtemperatur, die Feedzusammensetzung beziehungsweise der Wasseranteil im Feed, der Permeatdruck und der Feedvolumenstrom variiert. Die Reproduzierbarkeit der Versuche für beide Stoffsysteme wurde anhand von Centerpointexperimenten untersucht. Das ternäre Stoffsystem wurde für zwei Feedtemperaturen untersucht und jeder Versuch dreimal wiederholt. Für jeden Versuchsplan wurde eine Membran verwendet. Um eine mögliche Veränderung der Entwässerungseigenschaften der Membran (Permeatflüsse, Selektivität) über die Dauer der Versuche zu prüfen, wurden die Centerpointversuche zeitlich über den Versuchsplan verteilt: ein Centerpointversuch zu Beginn der Versuchsreihe, einer in der Mitte und ein Versuch zum Abschluss. Der

Versuchsplan für Ethanol/Wasser ist in Tabelle 4-2 gelistet, analog der Versuchsplan für Ethylacetat/Wasser in Tabelle 4-3. Alle Experimente mit einem binären Stoffsystem wurden bei einem Feeddruck von 3,5 bar durchgeführt, woraus Siedepunkte des Feedgemisches oberhalb von 110 °C folgen. Damit ist bei den gewählten Feedtemperaturen konstant die flüssige Phase des Feeds gewährleistet. Die gewählten Prozessparameter für die ternären Experimente sind in Tabelle 4-5 aufgeführt.

Für die binären Stoffsysteme wurden die Versuchspläne in zwei Gruppen unterteilt. Eine Gruppe wurde als Datensatz für die Bestimmung der Permeanzen verwendet, die zweite Gruppe für die Validierung des physiko-chemischen Modells. Die Bestimmung der Permeanzparameter für eine gewählte Permeanzfunktion erfolgte dabei über nichtlineare Regression der kleinsten Fehlerquadrate. Dabei wird der gewichtete quadratische Fehler zwischen der Simulation und den experimentellen Ergebnissen für die Verläufe der Feedzusammensetzung und Permeatflüsse minimiert. Als Gleichungslöser wird dabei NL2SOL genutzt (Dennis et al. 1981). Als Startwerte wurden Permeanzdaten verwendet, die aus Vorversuchen stammen. Diese Startwerte wurden zudem variiert, um sicherzustellen, das wahre Minimum des gewichteten quadratischen Fehlers gefunden zu haben. In Tabelle 4-2 und Tabelle 4-3 sind alle Experimente hervorgehoben, die zur Bestimmung der Permeanzdaten herangezogen wurden. Mit den ermittelten Permeanzdaten wurden sämtliche Versuche simuliert. Die simulierten Verläufe wurden mit den experimentellen Verläufen für die verbliebenen Experimente des Versuchsplans verglichen, um das physiko-chemische Modell mitsamt den genutzten Modellparametern zu validieren.

In sämtlichen durchgeführten Pervaporationsexperimenten war die Massenbilanz mit einer maximalen Abweichung von 7 % geschlossen, die mittlere Abweichung über alle Versuche liegt bei 4,1 %. Alle Centerpointversuche der binären Systeme sowie das ternäre System bei 95 °C wurden dreimal durchgeführt.

**Tabelle 4-2: DoE-Versuchsplan für das binäre Stoffsystem Ethanol/Wasser. Centerpoint Experimente sind mit (\*) gekennzeichnet. Fett hervorgehobene Experimente sind für Bestimmung der Permeanz, der Rest für die Validierung des Modells herangezogen worden. Alle Experimente wurden mit einem Feiddruck von 3,5 bar durchgeführt. (Thiess et al. 2018)**

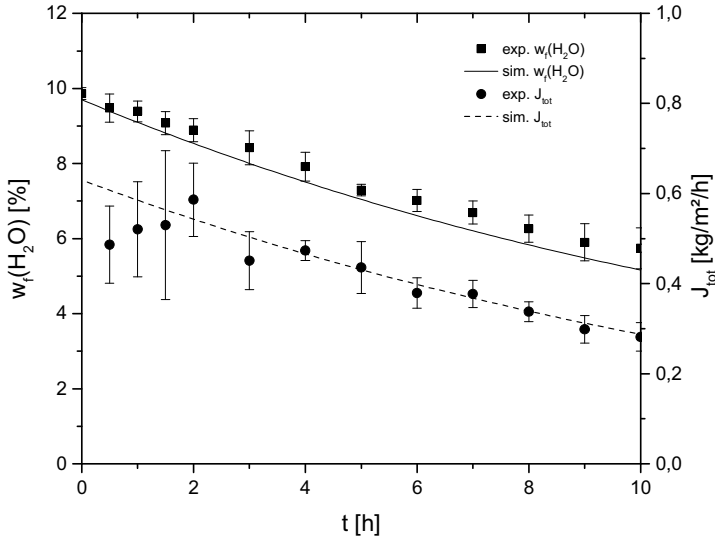
Exp.	$w_{f,ethanol}^{start}$ [%]	$T_f$ [°C]	$p_p$ [mbar]	$\dot{V}_f$ [L h <sup>-1</sup> ]	$w_{f,ethanol}^{end}$ [%]
1	84,6	55	10	40	84,8
2	85,3	75	100	70	87,4
3	85,2	95	10	70	96,4
4	86,2	95	100	40	94,6
5*	90,1	85	55	55	93,8
6*	90,0	85	55	55	94,5
7*	90,3	85	55	55	94,7
8	94,9	75	10	70	96,6
9	95,0	75	100	40	95,3
10	95,4	95	10	40	98,6
11	95,2	95	100	70	97,1

**Tabelle 4-3: DoE-Versuchsplan für das binäre Stoffsystem Ethylacetat/Wasser analog zu Tabelle 4-2 (Thiess et al. 2018).**

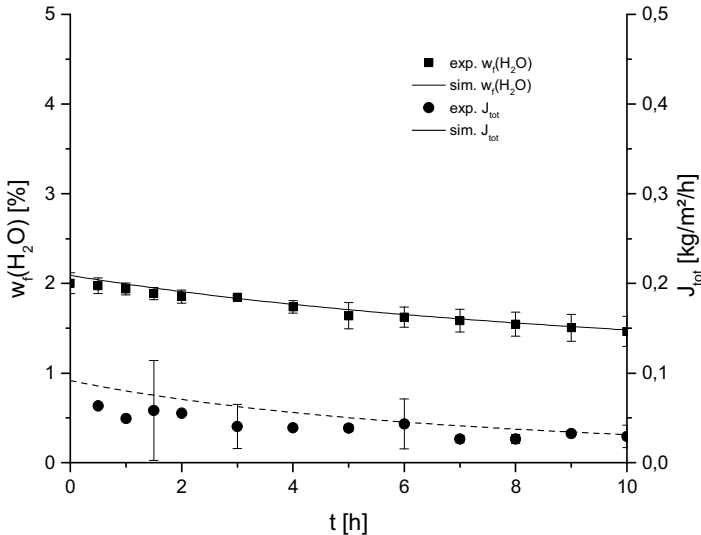
Exp.	$w_{f,ethyl acetate}^{start}$ [%]	$T_f$ [°C]	$p_p$ [mbar]	$\dot{V}_f$ [L h <sup>-1</sup> ]	$w_{f,ethyl acetate}^{end}$ [%]
1	97,1	50	10	40	98,2
2	97,2	50	100	70	97,3
3	96,6	70	10	70	97,8
4	97,0	70	100	40	98,4
5*	97,2	60	55	55	97,6
6*	98,1	60	55	55	98,7
7*	97,9	60	55	55	98,4
8	99,1	70	10	40	99,1
9	92,3	95	10	40	99,1
10	93,9	95	100	70	99,0
11	92,5	70	100	40	98,2
12	91,7	70	10	70	98,0



Abb. 4-3 und Abb. 4-4 beinhalten neben den gemittelten experimentellen Verläufen für Wassermassenanteil und Permeatfluss auch die Standardabweichungen als Fehlerbalken für die Centerpointversuche. Die mittlere relative Standardabweichung für Ethanol/Wasser (Ethylacetat/Wasser) war 4,6 % (6 %) für den Wassermassenanteil und 13 % (28 %) für den Gesamtpermeatfluss. Analog sind in Abb. 4-11 und Abb. 4-13 die gemittelten experimentellen Verläufe für Wassermassenanteil und Permeatfluss samt Standardabweichung der Datenpunkte für das ternäre System bei 95 °C Feedtemperatur abgebildet. Die mittlere relative Standardabweichung lag hier bei 2,8 % für den Wassermassenanteil im Feed und 9,2 % für den Gesamtpermeatfluss. Das mittlere 95 %-Konfidenzintervall für die Probenanalytik (Karl-Fischer-Titration, Gaschromatographie) war kleiner als 1 %. Die Versuchspläne der beiden binären Stoffsysteme samt der variierten Prozessgrößen und der Feedzusammensetzung nach Versuchsende sind in Tabelle 4-2 und Tabelle 4-3 aufgelistet. Tabelle 4-5 listet die Prozessgrößen der ternären Versuche auf. Die Beschreibung der Ethanol- und Wasserpermeanz im zugehörigen binären Stoffsystem mithilfe von Gl. (3-61) zeigte nach Bestimmung der Permeanzparameter eine gute Übereinstimmung zwischen Simulation und experimentellen Daten. Dieses Resultat zeigt beispielsweise Abb. 4-3 für den Centerpointversuch von Ethanol/Wasser. Im Vergleich zum Stoffsystem Ethanol/Wasser zeigte sich bei Ethylacetat/Wasser eine größere Abhängigkeit der Permeanz vom Wasseranteil im Feed. Die Verwendung von Gl. (3-61) zur Beschreibung der Permeanzen bei Ethylacetat/Wasser führte daher zu keinen zufriedenstellenden Ergebnissen. Aus diesem Grund wurde Gl. (3-62) getestet und spiegelte diese Abhängigkeit gut wieder, wie in Abb. 4-4 für den Centerpoint von Ethylacetat/Wasser. Tabelle 4-4 listet die in dieser Arbeit ermittelten Permeanzparameter.



**Abb. 4-3: Mittlere Wassermassenanteile (Feed) und Gesamtpermeatflüsse der dreifach wiederholten Centerpointversuche gegen die Versuchsdauer für das Stoffsystem Ethanol/Wasser. Die Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung, die Graphen die Simulationsergebnisse. Adaptiert nach (Thiess et al. 2018).**



**Abb. 4-4: Mittlere Wassermassenanteile (Feed) und Gesamtpermeatflüsse der dreifach wiederholten Centerpointversuche gegen die Versuchsdauer für das Stoffsystem Ethylacetat/Wasser. Die Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung, die Graphen die Simulationsergebnisse. Adaptiert nach (Thiess et al. 2018).**

**Tabelle 4-4: Durch nichtlineare Regression mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelte Permeanzdaten für die binären Stoffsysteme. Für die Simulation des ternären Systems wurden die Permeanzdaten der Organika aus den jeweiligen binären Daten übernommen. Die Permeanzdaten für Wasser in der ternären Simulation wurden aus den Ethylacetat/Wasserdaten übernommen. (Thiess et al. 2018)**

Exp.	Komponente	$Q_0$	$b_{q,i}$	$c_{q,i}$	Gl.
Binär	Ethanol	0,02	0	5	(3-61)
	Wasser	2,3	0	3	(3-61)
binär	Ethylacetat	0,01	0	3,1	(3-62)
	Wasser	361,1	0	3,4	(3-62)
ternär	Ethanol	0,02	0	5	(3-61)
	Ethylacetat	0,01	0	3,1	(3-62)
	Wasser	361,1	0	3,4	(3-62)

#### 4.2.4 Validierung des physiko-chemischen Pervaporationsmodells

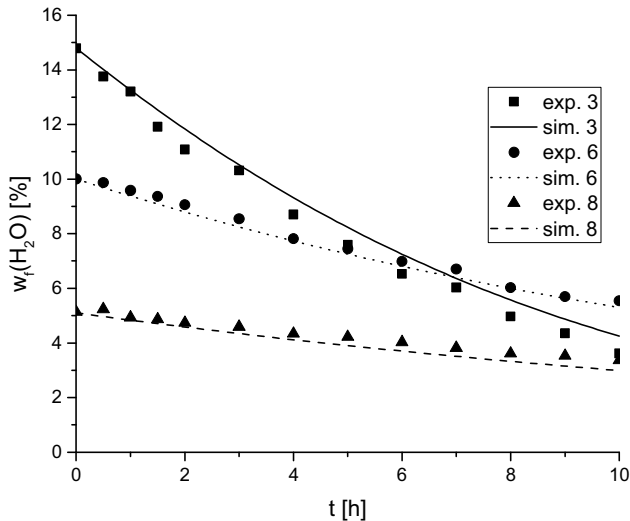
Die Validierung des physiko-chemischen Modelles erfolgt über den Vergleich zwischen Simulation und den experimentellen Verläufen. Die Simulation basiert auf dem entwickelten Modell sowie den ermittelten Modellparametern. Die nichtmarkierten Versuche aus Tabelle 4-2 für Ethanol/Wasser und Tabelle 4-3 für Ethylacetat/Wasser werden dabei für die Validierung genutzt. In Abb. 4-5 bis Abb. 4-7 sind die simulativen und experimentellen Verläufe gegen die Versuchsdauer von Wassermassenanteil im Feed und Permeat sowie der Permeatfluss für exemplarisch ausgewählte Ethanol/Wasser Experimente abgebildet. Analog dazu sind in Abb. 4-8 bis Abb. 4-10 die Verläufe für Ethylacetat/Wasser aufgetragen. Da der Fokus dieser Arbeit auf der Modellentwicklung und dessen Validierung liegt, ermöglicht die Variation der Prozessvariablen Feedkomposition, Feedtemperatur, Permeatdruck und Feedvolumenstrom die Bestimmung der Permeanz und das Testen des Modells hinsichtlich seiner Robustheit bei unterschiedlichen Prozessbedingungen. Außerdem wird dadurch ermöglicht, die Einflüsse der Prozessbedingungen beziehungsweise Einflussfaktoren auf Zielgrößen wie Feedkomposition nach Versuchsende, Permeatfluss oder Permeanz zu untersuchen. Beide binären Stoffsysteme zeigen größere Permeatflüsse bei größeren Wasserkonzentrationen im Feed. Dieser Effekt ist in der Literatur als Coupling zwischen der Wasser- und Organikapermeanz bekannt und tritt aufgrund des

Anschwellens der Polymermembran auf (Koch und Górak 2014; Heintz und Stephan 1994b; Baker 2012).

Abb. 4-15 vergleicht die binäre Selektivität von Wasser /Ethanol mit der Selektivität von Wasser/Ethylacetat. Dabei werden zwei Charakteristika sofort deutlich. Zum einen ist die Selektivität bei Wasser/Ethylacetat deutlich größer als bei Wasser/Ethanol. Dieses Ergebnis ist eindeutig mit der geringeren Polarität von Ethylacetat im Vergleich zu Ethanol erklärbar und auch so zu erwarten. Zum anderen ist ein proportionales Absinken der Selektivität bei steigenden Wasserkonzentrationen zu erkennen. Diese Proportionalität stimmt mit ähnlichen Beobachtungen in der Literatur für andere organische Lösungsmittel überein (Koch und Górak 2014). Innerhalb des gewählten Bereichs für die Feedtemperatur zeigt sich für beide binären Stoffsysteme ein Einfluss auf den Permeatfluss, aber nicht auf die Permeanz (siehe 3.1.3). Somit ist der Permeanzparameter  $b_i$  für alle Komponenten null. Hiermit ist die Temperaturabhängigkeit des Permeatflusses bei der Simulation allein durch die Temperaturabhängigkeit der Triebkraft berücksichtigt. Die Validität dieses Ansatzes lässt sich an zwei Beispielen verdeutlichen. In Abb. 4-14 ist die temperaturunabhängige Permeanz in der Lage den experimentellen Verlauf für das ternäre Gemisch für 75 °C wie auch für 95 °C korrekt abzubilden. Ein weiteres Beispiel ist der Vergleich zwischen simulativen und experimentellen Verläufen in Abb. 4-5 bis Abb. 4-7. Auch hier ist das Modell in der Lage mit einer temperaturunabhängigen Permeanz die experimentellen Verläufe korrekt wiederzugeben. An dieser Stelle sei auf Abschnitt 3.1.3 verwiesen, in dem die Betrachtung der Permeanz als Funktion der Temperatur in der Literatur vorgestellt wird.

Der in der Theorie antizipierte Einfluss des Permeatdrucks auf den Permeatfluss und somit auf die Dehydrierung des Feedgemisches wird bei der Betrachtung der Ergebnisse der Versuche 10 und 11 in Tabelle 4-2 offensichtlich. Im Vergleich zu den anderen variierten Prozessgrößen zeigt der Feedvolumenstrom, und damit die lineare Flussgeschwindigkeit im Feedkanal innerhalb des untersuchten Bereichs, den geringsten Einfluss auf Permeatfluss

und Wasseranteil im Feed. Der Nachweis für die Validität des entwickelten physiko-chemischen Pervaporationsmodells samt der ermittelten Permeanzdaten erbringt der in Abb. 4-5 bis Abb. 4-10 dargestellte Vergleich zwischen den simulierten und experimentellen Verläufen. Hierbei zeigt sich die sehr gute Übereinstimmung der Simulation und der experimentellen Daten für die Massenanteile im Feed und Permeat sowie die Permeatflüsse.



**Abb. 4-5: Experimentelle Wassermassenanteile (Feed) gegen die Versuchsdauer für drei bei der Validierung der Ethanol- und Wasserpermeanzdaten genutzten Experimente mit den zugehörigen Simulationen. Adaptiert nach (Thiess et al. 2018)**

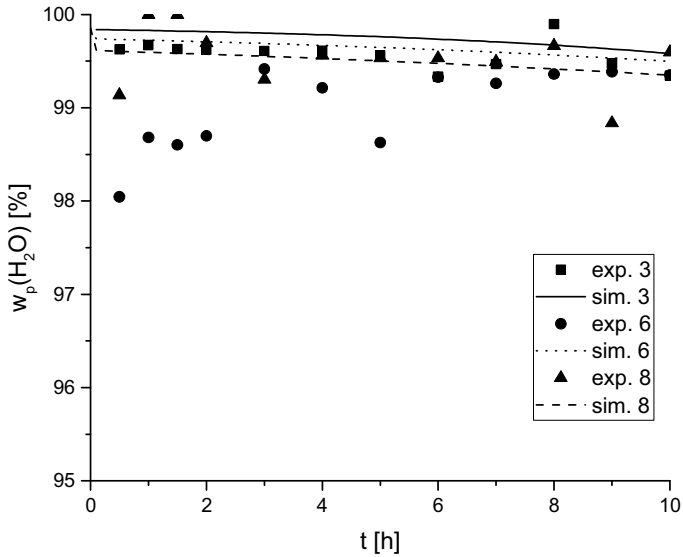


Abb. 4-6: Experimentelle Wassermassenanteile (Permeat) gegen die Versuchsdauer für drei bei der Validierung der Ethanol- und Wasserpermeanzdaten genutzten Experimente mit den zugehörigen Simulationen. Adaptiert nach (Thiess et al. 2018).

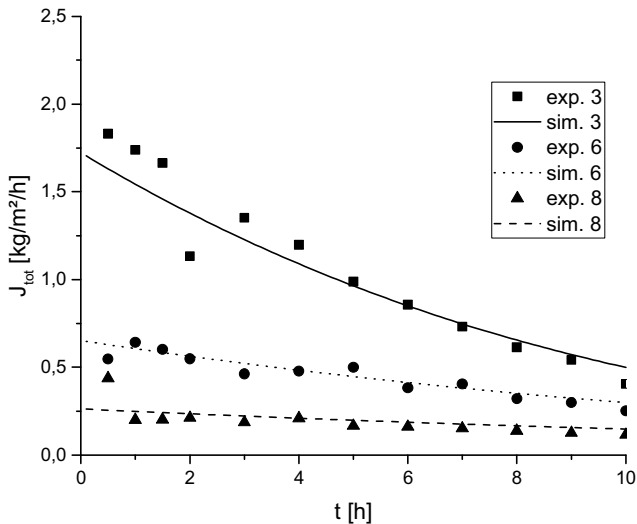


Abb. 4-7: Experimenteller Wasserpermeatfluss gegen die Versuchsdauer für drei bei der Validierung der Ethanol- und Wasserpermeanzdaten genutzten Experimente mit den zugehörigen Simulationen. Adaptiert nach (Thiess et al. 2018).

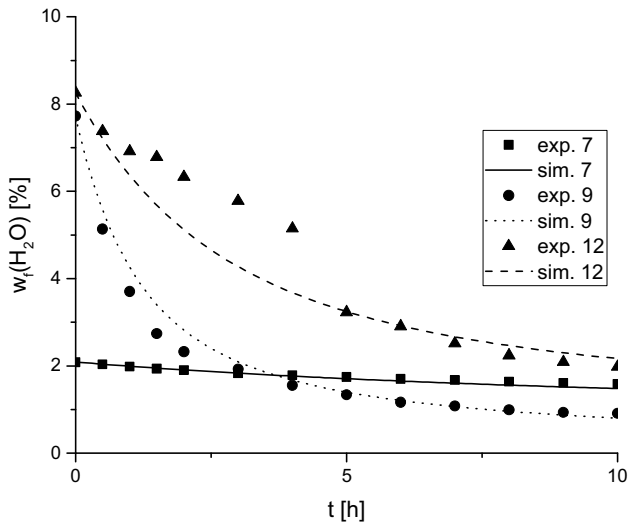


Abb. 4-8: Experimentelle Wassermassenanteile (Feed) gegen die Versuchsdauer für drei bei der Validierung der Ethylacetat- und Wasserpermeanzdaten genutzten Experimente mit den zugehörigen Simulationen. Adaptiert nach (Thiess et al. 2018).

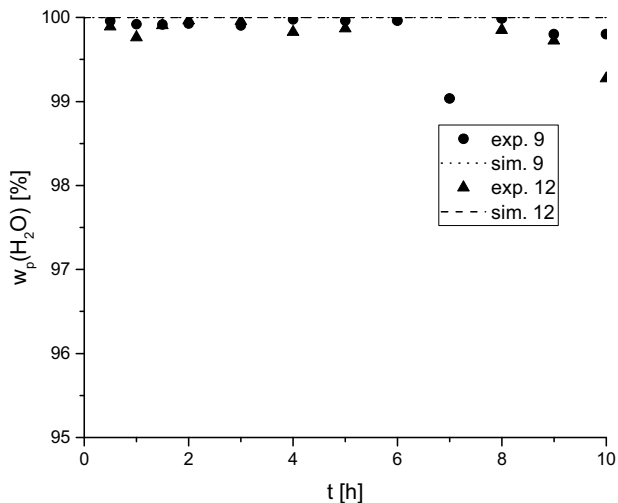
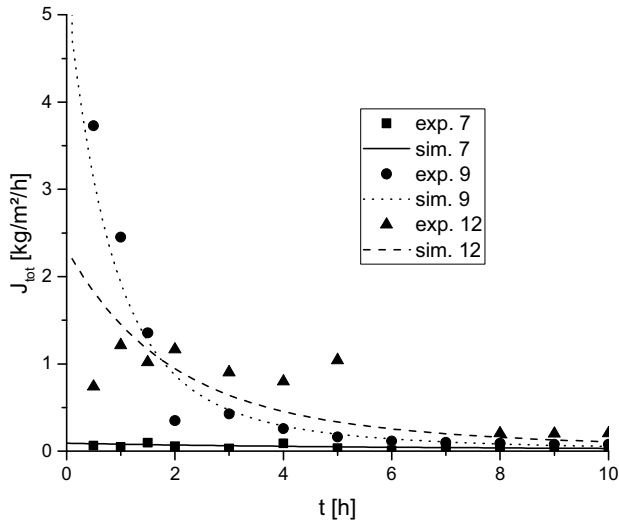


Abb. 4-9: Experimentelle Wassermassenanteile (Permeat) gegen die Versuchsdauer für drei bei der Validierung der Ethylacetat- und Wasserpermeanzdaten genutzten Experimente mit den zugehörigen Simulationen. Adaptiert nach (Thiess et al. 2018).



**Abb. 4-10:** Experimenteller Gesamtpermeatfluss gegen die Versuchsdauer für drei bei der Validierung der Ethylacetat- und Wasserpermeanzdaten genutzten Experimente mit den zugehörigen Simulationen. Adaptiert nach (Thiess et al. 2018).

### 4.3 Untersuchung des ternären Gemisches

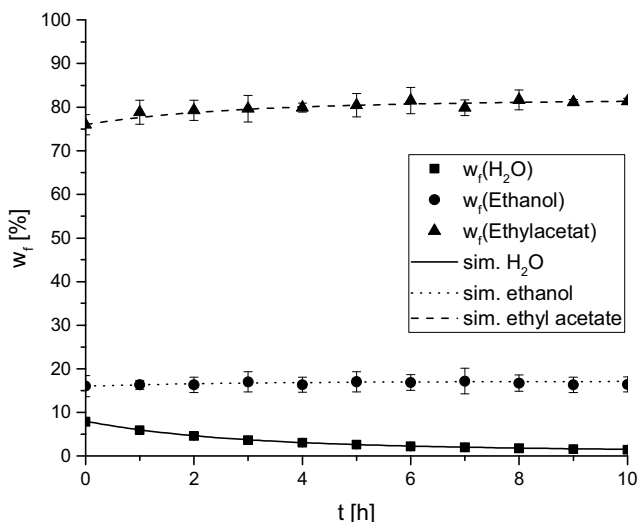
Zur Untersuchung des ternären Gemisches, das aus Ethanol, Ethylacetat und Wasser besteht, wurde der industriell relevante azeotrope Punkt als Feedzusammensetzung gewählt. Die Massenanteile des ternären Gemisches am azeotropen Punkt wurden mit AP und der Property Methode NRTL für die VLL-Phasen (vapor-liquid-liquid) berechnet. Bei 1,01325 bar beinhaltet das azeotrope Gemisch 13,75 % Ethanol, 77,9 % Ethylacetat und 8,35 % Wasser bei einem Siedepunkt von 70,5 °C. Bei dem gewählten Feeddruck von 5 bar beträgt der Siedepunkt des azeotropen Gemisches 122 °C. Die Permeanzdaten aus den binären Stoffsystemen wurden ebenfalls für die Simulation des ternären Gemisches herangezogen. Dabei wurden für die Organika Ethylacetat und Ethanol die binären Permeanzparameter sowie -funktionen für die ternäre Simulation verwendet. Zur Beschreibung der Wasserpermeanz wurden die Wasserpermeanzdaten aus den Ethylacetat/Wasser Experimenten verwendet.



**Tabelle 4-5: Übersicht der Prozessparameter für Experimente des ternären Gemisches. Neben den Massenanteilen des Vorlagegemisches sind in Klammern die Anteile nach 10 h Versuchsdauer gelistet. Alle hier gelisteten Massenanteile sind Mittelwerte der dreifach wiederholten Versuche. Sämtliche Versuche mit dem ternären Stoffsystem wurden bei einem Feeddruck von 5 bar durchgeführt (Thiess et al. 2018).**

Exp.	$w_{f,ethanol}$ [%]	$w_{f,ethyl\ acetate}$ [%]	$w_{f,H_2O}$ [%]	$T_f$ [°C]	$p_p$ [mbar]	$\dot{V}_f$ [L h <sup>-1</sup> ]
1	16,0 (16,4)	76,1 (81,3)	7,9 (1,4)	95	54	70
2	16,0 (17,1)	75,7 (78,1)	8,3 (4,1)	75	54	70

Abb. 4-11 bis Abb. 4-13 zeigen den Massenanteil in Feed und Permeat sowie den Permeatfluss der drei Komponenten gegen die Zeit für die Feedtemperatur von 95 °C. Dabei sind jeweils der Mittelwert der drei durchgeführten Versuche inklusive der zugehörigen Standardabweichung und die über das physiko-chemische Modell errechnete Simulation aufgetragen. Um die korrekte Wiedergabe der Temperaturabhängigkeit der Pervaporation des ternären Gemisches in der Simulation zu untersuchen, ist in Abb. 4-14 der experimentelle und simulierte Wassermassenanteil im Feed für 95 °C und 75 °C dargestellt.



**Abb. 4-11: Massenanteile (Feed) gegen die Versuchsdauer für das ternäre Stoffsystem bei 95 °C Feedtemperatur. Die experimentellen Daten sind als Punkte, die Simulationsergebnisse als Graphen abgebildet. Adaptiert nach (Thiess et al. 2018).**

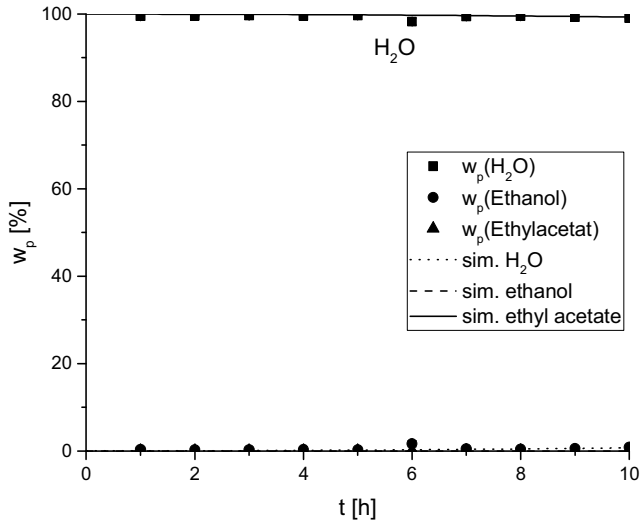


Abb. 4-12: Massenanteile (Permeat) gegen die Versuchsdauer für das ternäre Stoffsystem bei 95 °C Feedtemperatur. Die experimentellen Daten sind als Punkte, die Simulationsergebnisse als Graphen abgebildet. Adaptiert nach (Thiess et al. 2018).

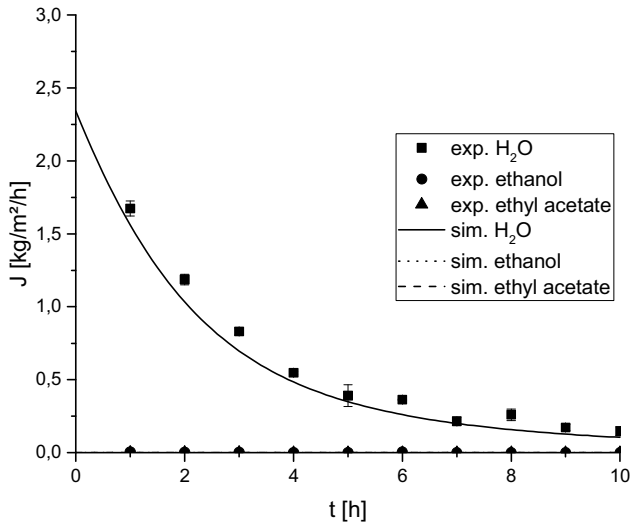
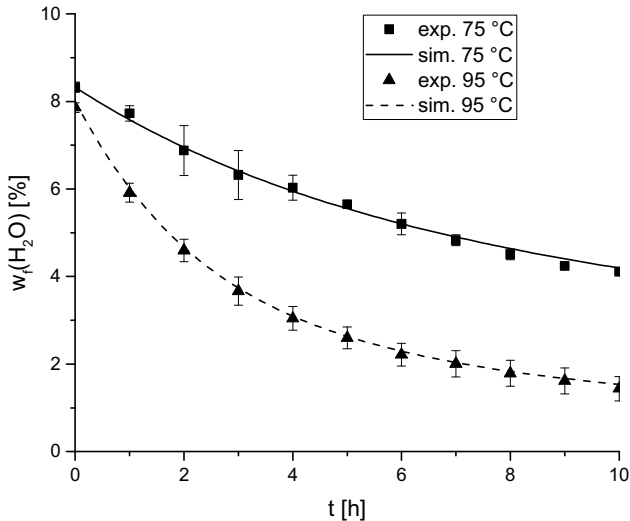


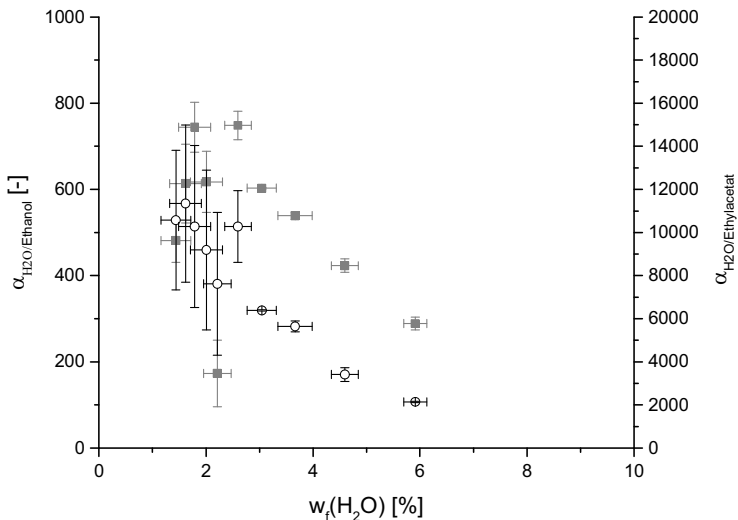
Abb. 4-13: Permeatfluss gegen die Versuchsdauer für das ternäre Stoffsystem bei 95 °C Feedtemperatur. Die experimentellen Daten sind als Punkte, die Simulationsergebnisse als Graphen abgebildet. Adaptiert nach (Thiess et al. 2018).



**Abb. 4-14: Vergleich des Wassermassenanteils im Feed zwischen 75 °C und 95 °C für das ternäre Stoffsystem. Adaptiert nach (Thiess et al. 2018).**

Die Untersuchung des ternären Gemisches nahe dem azeotropen Punkt bei 95 °C und 75 °C für ein industriell relevantes Stoffsystem offenbart zwei wesentliche Resultate. Erstens zeigt sich auch für das ternäre Gemisch die Unabhängigkeit der Permeanzen von der Temperatur, zu sehen bei Betrachtung von Abb. 4-14. Die temperaturunabhängigen Permeanzen liefern in der Simulation eine sehr gute Beschreibung der Wasserkonzentration im Feed für beide Temperaturen. Zweitens liefern die Verwendung der binären Permeanzparameter und der identischen Permeanzfunktion für das ternäre Gemisch eine sehr gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und Simulationsverläufen. Dabei wird deutlich, dass im Gegensatz zu den Permeanzdaten für Wasser, aus der Untersuchung mit Ethanol/Wasser, die Permeanzdaten aus der Ethylacetat/Wasser Versuchsreihe in der Lage sind, die experimentellen Verläufe mit der berechneten Simulation widerzuspiegeln. Diese erwiesene Anwendbarkeit der binären Permeanzdaten aus beiden Versuchsreihen im ternären Gemisch ist ein sehr interessantes Ergebnis. Eine mögliche Erklärung für die zweckmäßigere Anwendbarkeit der in den binären Ethylacetat/Wasser Versuchen ermittelten Wasserpermeanzfunktion

und -parameter bei der Simulation des ternären Gemisches ist der verglichen mit Ethanol deutlich größere Anteil an Ethylacetat im Feed. Um einen detaillierteren Einblick in die Permeanzen für das ternäre Gemisch und die Zusammenhänge mit den beiden binären Stoffsystemen zu gewinnen, ist ein Versuchsplan für das ternäre Gemisch unter Inkorporation einer umfassenderen Betrachtung des Lösungs-Diffusions-Mechanismus (Heintz und Stephan 1994a, 1994b; Krishna 2014) ein hochspannendes Thema für zukünftige Arbeiten auf dem Gebiet.



**Abb. 4-15: Binäre Wasser/Ethanol Selektivität (blau Quadrate) und Wasser/Ethylacetat Selektivität (rote Kreise) gegen dem Wassermassenanteil (Feed) für das ternäre Stoffsystem. Die Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung. Adaptiert nach (Thiess et al. 2018).**

#### 4.4 Scale-up-Fähigkeit

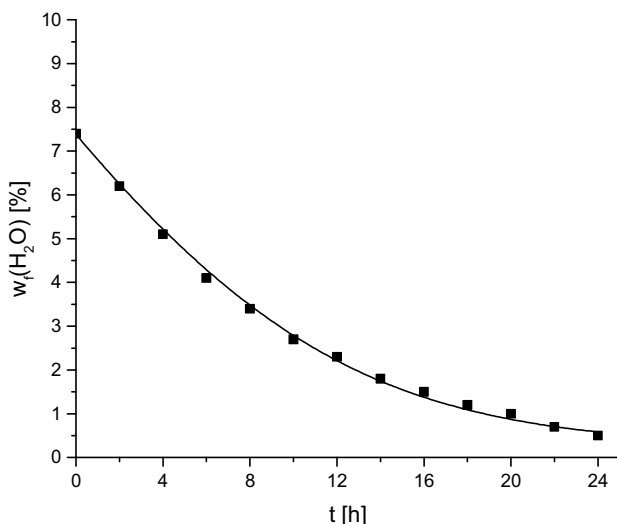
Als Nachweis der Skalierbarkeit des entwickelten physiko-chemischen Modells werden Daten einer Großanlage zur Dehydrierung von Ethanol mit Simulationen auf Basis des Modells miteinander verglichen.

Das Membranmodul der Großanlage verwendet Flachmembranen vom Typ PERVAP™ 4101 von Deltamem und hat eine Gesamtmembranfläche von 200 m². 15.000 kg Ethanol/Wasser Gemisch wurden über 24 Stunden

dehydriert, wobei alle zwei Stunden Proben gezogen wurden. Die Verwendung von Membranen desselben Typs, wie in den durchgeführten binären und ternären Experimenten im Mini-Plant-Maßstab, ermöglicht die Übertragbarkeit der Permeanzdaten für Ethanol und Wasser. Die Abb. 4-16 bis Abb. 4-18 zeigen den Wassermassenanteil in Feed und Permeat sowie den Wasserpermeatfluss. Dieser ist über die 24 Stunden Versuchsdauer für die in Tabelle 4-6 gelisteten Prozessparameter und die Simulation des Pervaporationsmodelles aufgetragen. Der in den Abb. 4-16 bis Abb. 4-18 dargestellte Vergleich zwischen Messdaten der Großanlage und Simulationsdaten zeigt eine sehr gute Übereinstimmung und belegt die Scale-up-Fähigkeit des entwickelten Modells.

**Tabelle 4-6: Prozessparameter der Dehydrierung von Ethanol im industriellen Maßstab. 15 t Ethanol/Wasser Gemisch wurden dehydriert und eine Permeatmasse von 1070 kg erzeugt (Thiess et al. 2018).**

$w_{f,H_2O}$ [%]	$T_f$ [°C]	$p_f$ [bar]	$p_p$ [mbar]	$\dot{V}_f$ [m³ h⁻¹]
7,4 (0,9)	95	6,35	15	8



**Abb. 4-16: Vergleich zwischen den experimentellen und Simulationsdaten des Wassermassenanteils im Feed für die Großanlage. Adaptiert nach (Thiess et al. 2018).**

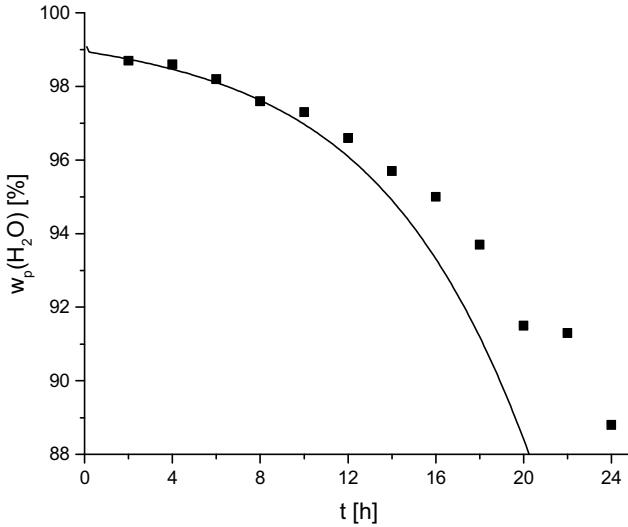


Abb. 4-17: Vergleich zwischen den experimentellen und Simulationsdaten des Wassermassenanteils im Permeat für die Großanlage. Adaptiert nach (Thiess et al. 2018).

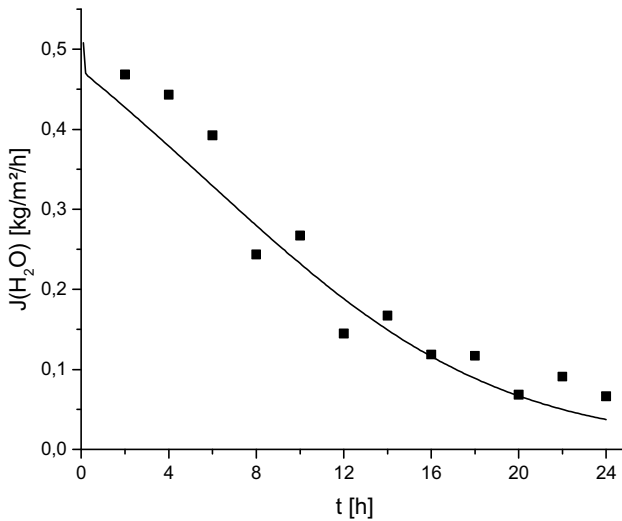


Abb. 4-18: Vergleich zwischen den experimentellen und Simulationsdaten des Wasserpermeatflusses für die Großanlage. Adaptiert nach (Thiess et al. 2018).

Zur weiteren Veranschaulichung der Abweichung von Simulation zu Messdaten sind die Wassermassenanteile für Feed und Permeat sowie der Wasserpermeatfluss in den Abb. 4-19 bis Abb. 4-21 als Paritätsdiagramme dargestellt. Dabei sind in den Paritätsdiagrammen die simulierten Werte für die Großanlage und das untersuchte ternäre Gemisch über den zugehörigen Messwerten der Großanlage und der Mittelwert der Versuche bei 95 °C des ternären Gemisches aufgetragen.

Die Paritätsdiagramme weisen die sehr gute Abbildbarkeit der experimentellen Verläufe und die Skalierbarkeit mit dem entwickelten physiko-chemischen Modell gekoppelt mit Modellparameterbestimmung im Mini-Plant-Maßstab nach. Tabelle 4-7 listet die mittlere Abweichung zwischen den Mess- und Simulationsdaten für das ternäre Gemisch und die Großanlage auf. Für dessen Ermittlung wurde aus der Summe der quadratischen Abweichungen zwischen Mess- und Simulationswerten die Wurzel gezogen und durch die Anzahl an Messpunkten dividiert. Auch die mittleren Abweichungen verdeutlichen die sehr gute Übereinstimmung von Messdaten und Simulationen.

Damit ist das Ziel der Entwicklung eines physiko-chemischen Pervaporationsmodells als Auslegungswerkzeuges für die Auslegung und Optimierung für Pervaporationsprozesse erreicht und dessen Applikationsfähigkeit nachgewiesen.

**Tabelle 4-7: Gemittelte Abweichung zwischen Mess- und Simulationsverläufen für das ternäre Gemisch und die Großanlage.**

<b>Messreihe</b>	<b>Mittl. Abweichung <math>w_{f,H2O}</math> [%]</b>	<b>Mittl. Abweichung <math>w_{p,H2O}</math> [%]</b>	<b>Mittl. Abweichung <math>J_{H2O}</math> [%]</b>
Ternäres Gemisch	0,88	0,17	6,78
Großanlage	1,98	1,05	6,71

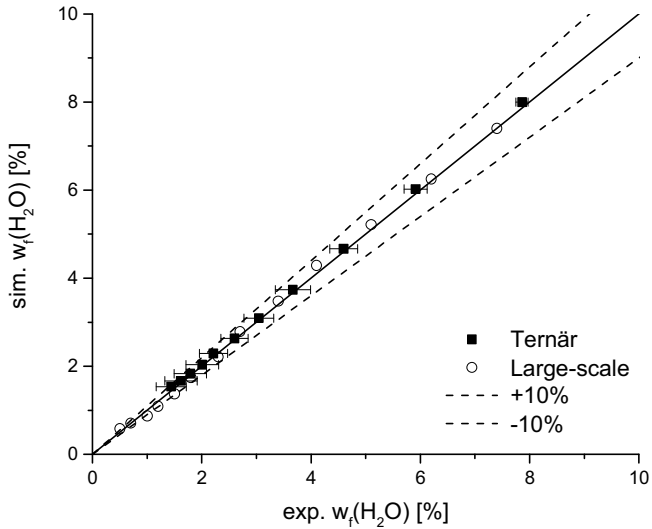


Abb. 4-19: Paritätsdiagramm der experimentellen und simulativen Wassermassenanteile im Feed für das ternäre Stoffsystem und die Dehydrierung von Ethanol in der Großanlage bei 95 °C Feedtemperatur. Adaptiert nach (Thiess et al. 2018).

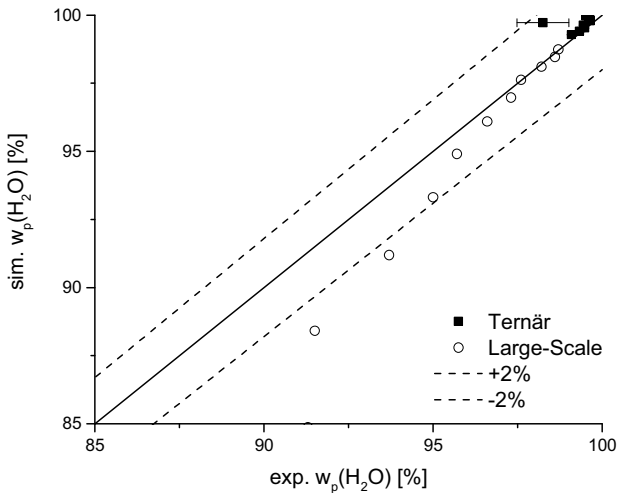
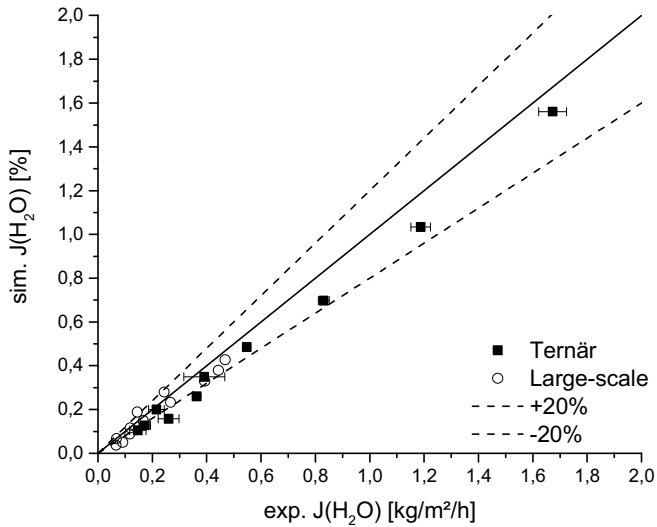


Abb. 4-20: Paritätsdiagramm der experimentellen und simulativen Wassermassenanteile im Permeat für das ternäre Stoffsystem und die Dehydrierung von Ethanol in der Großanlage bei 95 °C Feedtemperatur. Adaptiert nach (Thiess et al. 2018).





**Abb. 4-21: Paritätsdiagramm der experimentellen und simulativen Permeatflüsse (Wasser) für das ternäre Stoffsystem und die Dehydrierung von Ethanol in der Großanlage bei 95 °C Feedtemperatur. Adaptiert nach (Thiess et al. 2018).**

## **5 Moduldesign für Ultrafiltrationen in biotechnologischen Anwendungen**

Vor dem Hintergrund der Prozessoptimierung ist in diesem Abschnitt die Charakterisierung und Quantifizierung des Einflusses des Moduldesigns auf Stofftransport und Druckverlust von im DSP von Proteinen eingesetzten Ultrafiltrationsmodulen das Ziel. Dazu werden basierend auf einem teilfaktoriellen Versuchsplan über Design of Experiments Kanal- und Gewebeeigenschaften variiert. Um die Module zu charakterisieren, sind Zielgrößen zu definieren, die als Maße für die wesentliche Effekte dienen: Stofftransport und Druckverlust. Aus ökonomischer Sicht führt ein geringer Stofftransport zu hohen Investitionskosten, da mehr Membranfläche benötigt wird. Ein hoher Druckverlust resultiert in höheren Betriebskosten und eventuell auch höheren Investitionskosten der Pumpe. Im Folgenden werden die Auswahl geeigneter Zielgrößen und deren Ermittlung evaluiert. Dabei wird auf die in Abschnitt 3 vorgestellten Transportansätze zurückgegriffen. Die Quantifizierung von Stofftransport und Druckverlust erfolgt über statistische Auswertung des DoE-Plans. Das so entwickelte statistische Modell liefert Aussagen über die statistische Signifikanz von Einflussfaktoren und quantifiziert die signifikanten Einflüsse. Gekoppelt mit einem validierten physiko-chemischen Ultrafiltrationsmodell ermöglicht ein aussagekräftiges statistisches Modell ein a priori Moduldesign innerhalb der Grenzen der Einflussgrößen des DoE-Plans. Dieser Abschnitt basiert zu großen Teilen auf dem Artikel von Thiess et al. (Thiess et al. 2017).

### **5.1 Physiko-chemisches Modell**

Das physiko-chemische Modell zur Beschreibung eines Ultrafiltrationsprozesses besteht aus den zwei Submodellen Feedtank und Membranmodul. Das Feedtank-Submodell bilanziert die gelösten Komponenten. Das Membranmodul-Submodell beinhaltet das DPF-Modell aus Gl. (3-97) zur Beschreibung des Feedkanals, das OPM aus Gl. (3-84) und das SFM aus Gl. (3-77) zur Beschreibung der Konzentrationspolarisation. Zur

Beschreibung der dynamischen Viskosität ist Gl. (5-18) im Membranmodul-Submodell implementiert. Als Modellparameter müssen der statische Membranwiderstand und der Stofftransportkoeffizient dem Modell vorgegeben werden.

## 5.2 Charakteristische Länge

Für die Berechnung der Kennzahlen Reynolds- und Sherwood-Zahl wird die charakteristische Länge herangezogen. In der Literatur sind unterschiedliche Definitionen der charakteristischen Länge bekannt. Tabelle 5-1 listet drei übliche Definitionen der charakteristischen Länge auf. Für eine bessere Vergleichbarkeit ist es möglich, die Reynolds-Zahlen basierend auf unterschiedlichen charakteristischen Längen mithilfe von Gl. (5-1) ineinander umzurechnen (Saeed 2012):

$$\frac{\varepsilon_{sp}}{d_H} Re_H = \frac{1}{d_f} Re_f = \frac{1}{h_{sp}} Re_{sp}. \quad (5-1)$$

**Tabelle 5-1: Charakteristische Längen in der Literatur zur Berechnung der Reynolds-Zahl (Thiess et al. 2017).**

Charakteristische Länge		Re-Zahl	Quelle
$L_{ch}$			
Hydraulischer Durchmesser	$d_H$	$Re_H$	(Da Costa et al. 1991; Guillen und Hoek 2009; Fárková 1991)
Gewebedicke	$h_{sp}$	$Re_{sp}$	(Shen und Probst 1979; Li et al. 2002)
Fadendurchmesser	$d_f$	$Re_f$	(Koutsou et al. 2009)

Der hydraulische Durchmesser wird in der Strömungsmechanik zur Beschreibung von Kanälen oder Rohren üblicherweise für die Berechnung der Reynolds-Zahl herangezogen. Er ist definiert über das Verhältnis zwischen dem Kanalquerschnitt und dem mit Flüssigkeit benetzten Umfang des Kanals. Für einen Spalt, also einen Leerkanal ohne Gewebe, folgt für  $d_H$  damit:

$$d_H = \frac{4ah}{2(a+h)}, \quad (5-2)$$

mit der Kanalbreite  $a$  und der Kanalhöhe  $h$ . In Flachmodulen ist die Höhe signifikant kleiner als die Breite des Kanals. Damit lässt sich Gl. (5-2) vereinfachen zu (Cheryan 1998):

$$d_H = 2h. \quad (5-3)$$

Für Membranmodule, in denen das Gewebe den Kanal komplett ausfüllt beziehungsweise die Kanalhöhe auf der Gewebedicke basiert, ist der hydraulische Durchmesser definiert als (Schock und Miquel 1987; Da Costa et al. 1991; Da Costa et al. 1994):

$$d_H = \frac{4 \varepsilon_{Sp}}{\frac{2}{h_{Sp}} + (1 - \varepsilon) S_{VSp}}, \quad (5-4)$$

mit der Gewebedicke  $h_{Sp}$  und der spezifischen Oberfläche des Gewebes  $S_{VSp}$ . Wie in Abb. 5-1 zu sehen ist, ist  $h_{Sp}$  die Summe der Durchmesser von Kett- und Schussfaden. Zur Bestimmung des Lückengrads  $\varepsilon$  und  $S_{VSp}$  werden die Gewebegrößen, die in Abb. 5-1 abgebildet sind, herangezogen. Die spezifische Oberfläche des Gewebes ist definiert als das Verhältnis von Gewebeerfläche zu Gewebevolumen:

$$S_{VSp} = \frac{S_{Sp}}{V_{Sp}}. \quad (5-5)$$

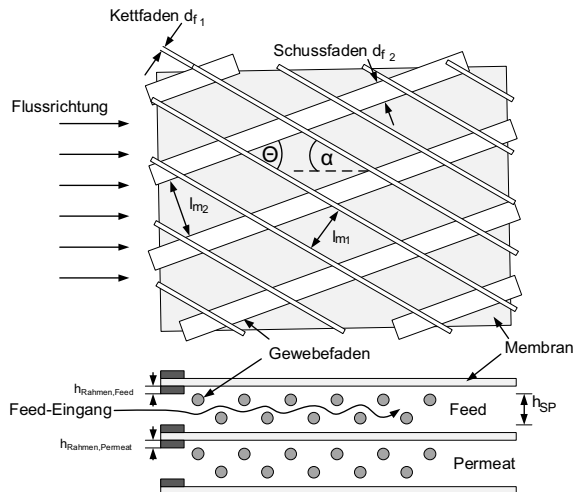
Um die spezifische Oberfläche auszurechnen, kann die rhombische Teilfläche herangezogen werden, die durch einen Kett- und einen Schussfaden aufgespannt wird. Oberfläche und Volumen des Gewebes in dieser Raute lassen sich nach Gl. (5-6) und (5-7) berechnen, wenn die Abstände zwischen den Fäden sowie die Fadendurchmesser bekannt sind (Da Costa et al. 1994):

$$S_{rh} = \frac{1}{2} (2\pi d_{f1} l_{m2} + 2\pi d_{f2} l_{m1}), \quad (5-6)$$

$$V_{rh} = \frac{1}{2} \left( \frac{2\pi d_{f1}^2 l_{m2}}{4} + \frac{2\pi d_{f2}^2 l_{m1}}{4} \right). \quad (5-7)$$

$S_{Vsp}$  kann somit über die Gl. (5-5) mit  $S_{rh}$  und  $V_{rh}$  bestimmt werden. Zur Ermittlung der Porosität des Gewebes  $\varepsilon_{sp}$  wird zudem noch der Winkel zwischen Kett- und Schussfaden, auch Gewebewinkel genannt, benötigt (Da Costa et al. 1994):

$$\varepsilon_{sp} = 1 - \frac{\pi (d_{f1}^2 l_{m2} + d_{f2}^2 l_{m1})}{4 l_{m1} l_{m2} \sin \theta h_{sp}}. \quad (5-8)$$



**Abb. 5-1: Schematische Darstellung eines Gewebes zwischen zwei Membranlagen. Adaptiert von (Melin und Rautenbach 2007; Da Costa et al. 1994; Thiess et al. 2017).**

Im Kontrast zu der oben aufgeführten Literatur wurden neben einem Gewebe auch Rahmen auf der Feed- und Permeatseite der Membran verbaut. Damit verfügen die Kanäle über ein hängendes Gewebe. Die Summe aus Feed- und Permeatrahmenhöhe wird dabei definiert als die freie Kanalhöhe  $h_{fc}$ . Die Gesamtkanalhöhe  $h_{tot}$  berechnet sich damit zu:

$$h_{tot} = 2h_{frame,feed} + d_{f1} + d_{f2} = 2h_{fc} + d_{f1} + d_{f2}. \quad (5-9)$$

Das Verhältnis aus der Gewebedicke (basierend auf den Fadendurchmessern) und der Gesamtkanalhöhe ist der DS  $d_{sus}$ .

$$d_{sus} = \frac{d_{f1} + d_{f2}}{d_{f1} + d_{f2} + 2h_{fc}} = \frac{h_{sp}}{h_{tot}}. \quad (5-10)$$

Dabei wird deutlich, dass es sich bei  $d_{sus}$  gleich null um einen Leerkanal handelt und  $d_h$  über Gl. (5-2) respektive Gl. (5-3) berechnet wird. Umgekehrt gilt Gl. (5-4) nur für den Fall, dass  $d_{sus}$  gleich eins ist. Hierbei sind Kanalhöhe und Gewebedicke identisch. Um für  $d_{sus}$  ungleich null oder eins den hydraulischen Durchmesser zu berechnen, wird eine angepasste Form von Gl. (5-2) verwendet (Schock und Miquel 1987):

$$d_H = \frac{4(V_{tot} - V_{Sp})}{S_{FC} + S_{Sp}}, \quad (5-11)$$

dabei ist  $V_{tot}$  das Gesamtkanalvolumen und  $S_{FC}$  die benetzte Oberfläche des Kanals. Das Volumen des Gewebes wird mithilfe der Kanaldimensionen (Höhe, Breite, Länge) sowie, da es sich um ein SSC handelt, der Gewebeporosität  $\varepsilon_{Sp}$  und damit nicht mit dem Lückengrad des Kanals berechnet. Die Oberfläche des Gewebes ergibt sich aus der spezifischen Oberfläche und dem Volumen des verwendeten Gewebes. Daraus folgt, dass der Lückengrad des Kanals  $\varepsilon$  definiert wird zu:

$$\varepsilon = 1 - \frac{V_{Sp}}{V_{tot}}. \quad (5-12)$$

Im Gegensatz zur Gewebeporosität  $\varepsilon_{Sp}$  berücksichtigt der Lückengrad das freie Volumen aufgrund der Verwendung von Rahmen und das freie Volumen aufgrund der Porosität des Gewebes.

Weitere Größen aus der Literatur, für die ein Einfluss auf den Stofftransportkoeffizienten gezeigt wurde, sind das Verhältnis zwischen Fadenabstand zu Fadendurchmesser (Koutsou et al. 2009), der Anströmwinkel zwischen Fließrichtung und Gewebe (Li et al. 2002) und die Form und das Design des Gewebes (Levy und Earle 1994; Li et al. 2004, 2005). Neben konventionellen Geweben wurden auch Kanaleinbauten entwickelt, die zum

Beispiel verdrehte Fäden verwenden. Zudem wurden auch im Gegensatz zu Flachmodulen Stofftransportkoeffizienten auch für Spiralmodule gemessen (Li et al. 2002, 2004, 2004, 2005; Lipnizki et al. 2005; Shrivastava et al. 2008; Fritzmann et al. 2014).

Seitdem frühen 21. Jahrhundert wird von diversen Arbeitsgruppen zudem der Einfluss des Moduldesigns auf den Stofftransport und Druckverlust mithilfe der Kombination aus experimentellen Untersuchungen und Simulationen basierend auf CFD (computational fluid dynamics) untersucht (Li et al. 2002, 2005, 2004; Haaksman et al. 2017; Shakaib et al. 2009; Ranade und Kumar 2006; Ahmad et al. 2005). Hierbei zeigt sich der Vorteil von CFD-Simulationen vor allem in der Visualisierung der Fluidodynamik. Zur Beschreibung der Turbulenz wird eine sehr hohe Anzahl an Rechenzellen bei der direkten numerischen Simulation benötigt. Um den Rechenaufwand zu verringern wird weitestgehend auf die statistische Modellierung RANS (Reynolds Averaged Navier Stokes) zurückgegriffen (Ranade und Kumar 2006). Das dabei verbreitet eingesetzte  $k$ - $\epsilon$ -Turbulenzmodell bedarf einen soliden empirischen Datensatz (Ranade und Kumar 2006). Im „unit cell“-Ansatz wird für im Kanal eingebaute Gewebe angenommen, dass Abschnitte beziehungsweise Zellen sich periodisch wiederholen. Das Flussverhalten des Moduls wird auf eine dieser Zellen heruntergebrochen (Ranade und Kumar 2006; Shakaib et al. 2009). Als weitere Vereinfachung wird im Allgemeinen der Permeatfluss als Vereinfachung gleich null gesetzt (Lutz et al. 2017; Haaksman et al. 2017). Für hohe Proteinkonzentrationen und die daraus resultierende hohe Viskosität weicht die Simulation des Druckverlusts in Ultrafiltrationskassetten mithilfe des von Lutz et al. konzipierten CFD Modelles von experimentellen Daten ab (Lutz et al. 2017). Bei der Untersuchung von modifizierten Gewebefäden, mehrlagigen Geweben und verdrehten Leitblechen stellten sich CFD-Simulationen als unsolid heraus, so dass die Untersuchung rein experimentell erfolgte (Li et al. 2005). Die praktische Applikation von CFD-Simulationen für die Betrachtung von Ultrafiltrationskassetten unter Prozessbedingungen ist unter diesen Aspekten nicht zweckmäßig. Vor diesem Hintergrund und der Tatsache, dass das

entwickelte Ultrafiltrationsmodell für den zukünftigen Einsatz in Fließbildsimulationen konzipiert ist, wird im Rahmen dieser Arbeit auf CFD-Simulationen verzichtet.

### 5.3 Stoffdaten

#### 5.3.1 Dichte

Die Dichte einer BSA Lösung kann für den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Konzentrationsbereich als konstant angenommen werden (Gill et al. 1988). Eigene Untersuchungen für BSA-Lösung mit KPI-Puffer zwischen Konzentrationen von 100 bis 315 g/L bei Raumtemperatur liefert die in Gl. (5-13) dargestellte Korrelation für eine Dichte in  $\text{kg m}^{-3}$ :

$$\rho = 0.272 \cdot c + 997. \quad (5-13)$$

#### 5.3.2 Dynamische Viskosität

Die dynamische Viskosität einer BSA-Lösung ist abhängig von der BSA-Konzentration und der Temperatur. Zur Beschreibung der Viskosität findet sich in der Literatur eine Berechnungsmethode, die die Vogel-Furchers-Gleichung mit empirischen Ansätzen verknüpft (Gl. (5-15) bis (5-17)) (Monkos 1996). Die dabei errechnete Viskosität hat dabei die Einheit mPa s. Tabelle 5-2 listet die zur Berechnung der dynamischen Viskosität nach diesem Ansatz notwendigen Koeffizienten für BSA-Lösungen. Diese gelten für einen Konzentrationsbereich von 17,6 bis 363,4 g/L und eine Temperatur von 5 bis 45 °C. Alle Experimente zur Erstellung der in Tabelle 5-2 aufgeführten Koeffizienten, wurden mit einem Kapillarviskosimeter durchgeführt:

$$\eta = W \exp\left(\frac{Z}{T - T_0}\right), \quad (5-14)$$

$$Z = z_1 - z_2 c + z_3 c^2, \quad (5-15)$$

$$T_0 = t_1 + t_2 c - t_3 c^2, \quad (5-16)$$

$$W = \exp(-w_1 + w_2 c). \quad (5-17)$$



**Tabelle 5-2: Koeffizienten für BSA-Lösung in SI-Einheiten (Monkos 1996; Thiess et al. 2017).**

Index	z	t	W
1	558,9	139,9	3,71
2	2,78	0,48	1,36 $10^{-3}$
3	5,19 $10^{-3}$	7,04 $10^{-4}$	-

Interne Untersuchungen mit den gleichen Spezifikationen, wie bereits in 5.3.1 für die Dichte vorgestellt, lieferten Gl. (5-18) für die dynamische Viskosität in mPas:

$$\eta = 1 \cdot 10^{-6} c^3 - 3 \cdot 10^{-4} c^2 + 4,11 \cdot 10^{-2} c. \quad (5-18)$$

Für 100 % Retention ist die dynamische Viskosität des Permeats identisch zu der dynamischen Viskosität der verwendeten Pufferlösung.

### 5.3.3 Molekularer Diffusionskoeffizient

Auf Basis der Stokes-Einstein-Beziehung und Daten für 141 unterschiedliche Proteine wurde Gl. (5-19) entwickelt (Young et al. 1980). Die Gleichung wurde anschließend für 301 Proteine getestet. Bei 75 % der getesteten Proteine war die Abweichung zwischen den gemessenen und über Gl. (5-19) errechneten Diffusionskoeffizienten kleiner als 20 %. Für BSA hat Gl. (5-19) nur eine sehr kleine Abweichung und ist deshalb sehr gut geeignet, um den molekularen Diffusionskoeffizienten von BSA zu bestimmen (Tyn und Gusek 1990):

$$D = 8,34 \cdot 10^{-8} \left[ \frac{cm \cdot g^{\frac{4}{3}}}{K \cdot s^2 \cdot mol^{\frac{1}{3}}} \right] \frac{T}{\eta M^{\frac{1}{3}}}. \quad (5-19)$$

### 5.3.4 Osmotischer Druck

Die Verwendung des OPM in Abschnitt 3.2.3, im Speziellen von Gl. (3-84), erfordert Kenntnis über die notwendigen Virialkoeffizienten. Tabelle 5-3 listet für BSA-Lösungen bei unterschiedlichen pH-Werten die Virialkoeffizienten auf.

**Tabelle 5-3: Virial Koeffizienten für gepufferte BSA-Lösung für unterschiedliche pH-Werte (Vilker et al. 1984; Cheryan 1998). Die Koeffizienten gelten für die jeweils angegebenen Konzentrationsbereiche (Thiess et al. 2017).**

pH	Konzentrationsbereich	$A_1$	$A_2$	$A_3$
7,4	0 - 450 g/L	$3,787 \cdot 10^{-1}$	$-2,98 \cdot 10^{-3}$	$1,000 \cdot 10^{-5}$
5,5	0 - 450 g/L	$5,633 \cdot 10^{-2}$	$-2,80 \cdot 10^{-4}$	$2,604 \cdot 10^{-6}$
4,5	0 - 475 g/L	$7,539 \cdot 10^{-2}$	$-4,90 \cdot 10^{-4}$	$1,852 \cdot 10^{-6}$

## 5.4 Material und Methoden

### 5.4.1 Membranmodule

Bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Ultrafiltrationsmodulen handelt es sich um Plattenmodule mit Flachmembranen. Abb. 5-1 zeigt exemplarisch den Querschnitt eines solchen Moduls. Die Feedlösung wird im Modul auf zwei Feedkanäle aufgeteilt. In beiden Feedkanälen befinden sich an den beiden großen Außenflächen Ultrafiltrationsmembranen. Die Membranen trennen Feedkanäle von Permeatkanälen. Die daraus folgenden drei Permeatkanäle können über zwei Permeatausgänge P1 und P2 entleert werden. P1 befindet sich im Modul analog zum Feedeingang bei der Länge null der Kanäle, P2 umgekehrt auf der Höhe des Retentatausgangs. Jeder Kanal der untersuchten Module beinhaltet ein Gewebe und Rahmen als Abstandshalter. Die Gewebe können sich in den Durchmessern der Kett- und Schussfäden, dem Winkel zwischen den Fäden und, durch ihren Einbau im Kanal, im Anströmwinkel zwischen Fließrichtung und Kettfaden unterscheiden. Mithilfe von Rahmen lässt sich ein Abstand zwischen Gewebe und Membran einstellen, je nach Höhe der eingesetzten Rahmen. Der Abstand zwischen Membranoberfläche und Gewebe wird als freie Kanalhöhe bezeichnet (Thiess et al. 2017). Das DS vergleicht die Höhe beziehungsweise Dicke des eingesetzten Gewebes mit der Gesamtkanalhöhe, welche sich aus der Dicke des Gewebes und bei der Verwendung von je einem Rahmen auf beiden Seiten des Gewebes der doppelten freien Kanalhöhe zusammensetzt. Um den Einfluss der Einbauten in den Modulen auf den Stofftransport und den Druckverlust zu untersuchen, wurden Ultrafiltrationskassetten auf Basis einer kommerziell verfügbaren

Kassette konzipiert, welche in den folgenden geometrischen Parametern variiert wurden:

- Verhältnis von Gewebedicke zu Gesamtkanalhöhe  $d_{sus}$ ,
- der Fadenabstand (englisch mesh length)  $l_m$ ,
- der Fadendurchmesser des Permeatgewebes  $d_p$  und
- der Anströmwinkel  $\alpha$ .

Der Fadendurchmesser des Permeatgewebes wurde als Kontrolle in den Versuchsplan integriert, da aufgrund der vollständigen Retention der Proteine kein signifikanter Einfluss durch die Variation der Permeatgewebes auf Stofftransport und Druckverlust zu erwarten ist.

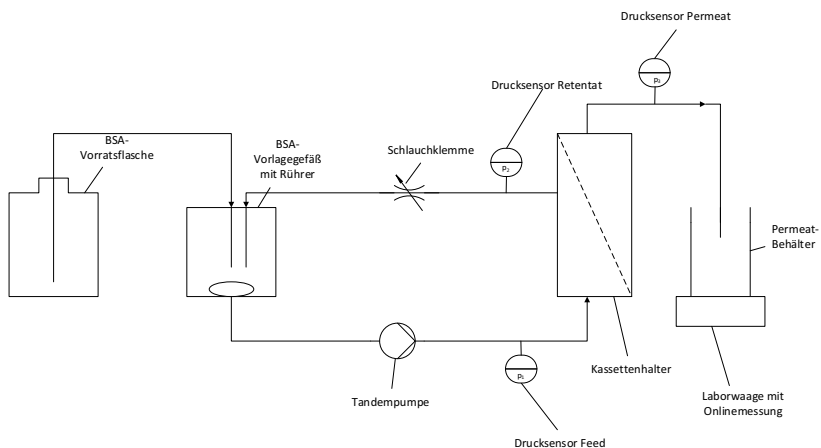
**Tabelle 5-4: Eigenschaften der untersuchten Module (Thiess et al. 2017).**

<b>Modul</b>	<b><math>d_f</math></b>	<b><math>h_{fc}</math></b>	<b><math>d_{sus}</math></b>	<b>Maschenzahl</b>	<b><math>l_m</math></b>	<b><math>d_p</math></b>	<b><math>\alpha</math></b>
	[ $\mu\text{m}$ ]	[ $\mu\text{m}$ ]	[-]	[ $\text{n cm}^{-1}$ ]	[ $\mu\text{m}$ ]	[ $\mu\text{m}$ ]	[ $^\circ$ ]
T4	150	50	0,75	23	284,8	150	0
T7	150	50	0,75	23	284,8	225	30
T6	150	210	0,42	23	284,8	150	30
T5	150	210	0,42	23	284,8	225	0
T16_1	305	130	0,70	17	283,2	210	15
T16_2	305	130	0,70	17	283,2	210	15
T16_3	305	130	0,70	17	283,2	210	15
T14	362,5	50	0,88	8,5	818,1	150	30
T2	362,5	50	0,88	8,5	818,1	225	0
T13	362,5	210	0,63	8,5	818,1	150	0
T15	362,5	210	0,63	8,5	818,1	225	30

Im Rahmen dieser Arbeit wird zur Reduzierung der in Summe durchzuführenden Experimente und zur Entwicklung eines statistischen Modells auf DoE zurückgegriffen. Mithilfe von SAS JMP® wurde ein teilfaktorieller Versuchsplan mit den vier oben genannten Faktoren und einem dreifach wiederholten Center-Point erstellt. Tabelle 5-4 listet die Eigenschaften für alle konstruierten Module des Versuchsplans auf. Alle in Tabelle 5-4 gelisteten Module verwenden 30 kD Hydrosart® Membranen von Sartorius mit einer Gesamtmembranfläche von 0.018 m<sup>2</sup> pro Kassette und Kanallängen von 145 mm.

### 5.4.2 Versuchsaufbau und -durchführung

Alle Versuche mit den Kassetten aus Tabelle 5-4 wurden mit dem Modellprotein BSA (lyophilisiert, Kraeber & Co GmbH, Deutschland) durchgeführt. Die Startkonzentration der 200 mL Feedlösung betrug 100 g/L BSA unter Verwendung eines 10 mM KPi Puffers (Kalium-Phosphat-Puffer). Die Durchführung erfolgte mithilfe eines SARTOFLOW® Slice 200 Benchtop Systems. Die Kassetten werden dabei mit 17 nm im Sartocon® Slice 200 Kassettenhalter eingespannt. Abb. 5-2 zeigt das Fließbild des verwendeten Versuchsaufbaus, inklusive der drei Drucksensoren für Feed, Retentat und Permeat sowie der Laborwaage zur Messung des Permeatflusses. Während der Versuche wurde mit einer konstanten Cross-flow-Rate von 95,7 mL/min oder  $330 \text{ Lh}^{-1}\text{m}^{-2}$  gefördert. Der TMP wurde durch Justierung des Retentatventils konstant auf 1,5 bar eingestellt. Die Waage ermöglicht eine Messung der Änderung der Permeatmasse alle 30 s, wodurch über eine Umrechnung der Permeatfluss in LMH angegeben werden kann. Das Retentat wird ausgehend vom Membranmodul in den Feedtank rezykliert. Analog zur Diafiltration, bei der kontinuierlich die neue Pufferlösung hinzugeführt wird, ist der Feedtank per Schlauchverbindung mit einer Vorlageflasche verknüpft, die ebenfalls 100 g/L BSA-Lösung beinhaltet. Diese Betriebsweise wird auch Fed-Batch bezeichnet (Zydney und Kuriyel 2000). Der geschlossene Aufbau ermöglicht, dass die Menge an Permeat durch frische BSA-Lösung ersetzt wird. Für die vollständige Retention von BSA ermöglicht dieser Aufbau die Berechnung der aktuellen BSA-Konzentration über den Permeatfluss. Bei Erreichen eines Permeatmassenstromes von 1,4 g/min oder umgerechnet 4,83 LMH wurden die Experimente beendet. Zu Beginn und Ende eines jeden Experiments wurde eine Probe aus dem Feedtank entnommen und mithilfe eines Photometers (SmartSpecPlus®, Bio Rad) bei einer Wellenlänge von 280 nm analysiert. Zur Kontrolle wurde am Ende der Versuche ebenfalls mittels einer Permeatprobe analysiert. Über die Drucksensoren wurden alle Druckverläufe über die Dauer der Versuche aufgezeichnet.



**Abb. 5-2: Fließbild des experimentellen Versuchsaufbaus zur Aufkonzentrierung von BSA mithilfe der Ultrafiltrationskassetten (Thiess et al. 2017). Adaptiert nach (Thiess et al. 2017).**

### 5.4.3 Experimentelle Fehleranalyse der Ultrafiltrationsversuche

Das gemittelte 95 % Konfidenzintervall für die Analytik (Photometer, Waage) war kleiner als 0,5. Die Reproduzierbarkeit der Versuche wurde anhand der drei durchgeführten Centerpoint-Versuche überprüft. Die relative Standardabweichung für die BSA-Konzentration am Ende der Versuche betrug 1,1 %, für die Versuchsdauer 4,5 % und für den Druckverlust 3,2 %. Die Versuchsdauer bezieht sich dabei auf das Erreichen des Abbruchkriteriums von 4,83 LMH Permeatfluss. In allen Ultrafiltrationsversuchen war die BSA Massenbilanz mit einer maximalen Abweichung von 4 % geschlossen. Die mittlere Abweichung der Massenbilanz bei allen Versuchen lag bei 2,5 %.

### 5.5 Bestimmung des Stofftransportkoeffizienten

Zur Bestimmung der Stofftransportkoeffizienten wurden die exemplarisch in Abb. 5-3 abgebildeten Retentatkonzentrations- und Permeatflussverläufe verwendet. Hierbei wird deutlich, dass sich die untersuchten Module klar hinsichtlich Permeatfluss und Retentatkonzentration unterscheiden. Wie in Abschnitt 3.2.4 erörtert, wird der Stofftransportkoeffizient im Folgenden über die Sherwood-Korrelation, das SFM und das OPM ermittelt.

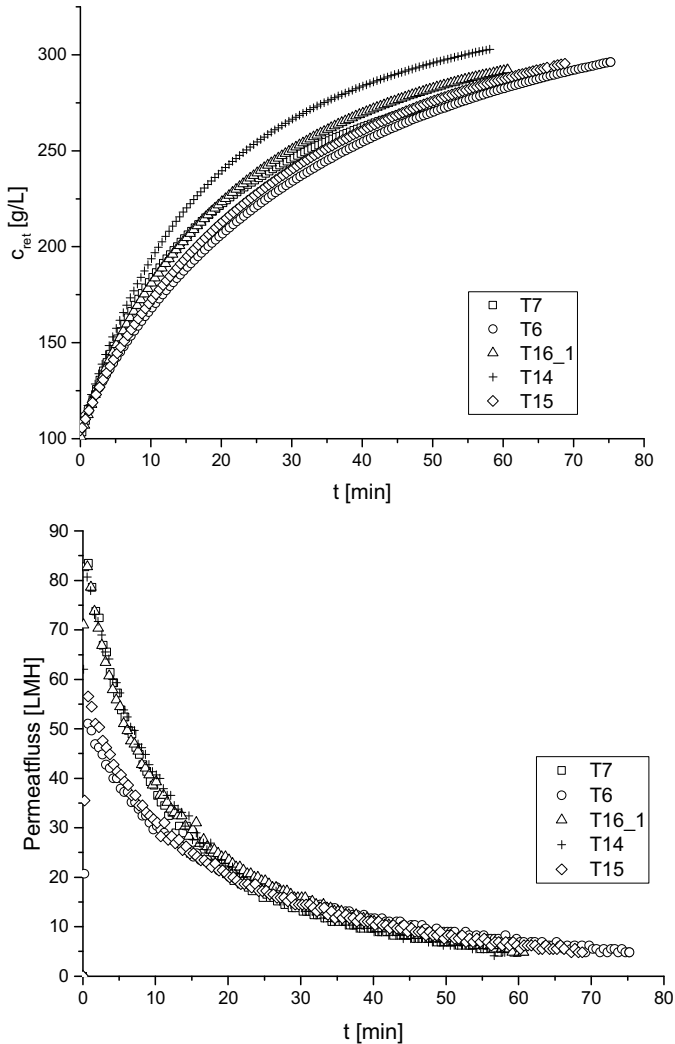


Abb. 5-3: BSA-Konzentration (oben) und Permeatfluss (unten) gegen die Versuchsdauer für ausgewählte Module. Adaptiert nach (Thiess et al. 2017).

### 5.5.1 Sherwood-Korrelation

Als charakteristische Länge, die zur Berechnung der Reynolds- und Sherwood-Zahl notwendig ist, wurde der hydraulische Durchmesser nach Gl. (5-11) verwendet. Damit berücksichtigt der hydraulische Durchmesser sowohl die

Kanal- als auch die Gewebegeometrie. Auf die Sherwood-Korrelation haben der Anströmwinkel und das Permeatgewebe direkt keinen Einfluss. Die in Tabelle 3-2 aufgeführten Parameter wurden alle für die untersuchten Kassetten getestet. Tabelle 5-5 listet die erhaltenen Stofftransportkoeffizienten basierend auf den Parametern von Leveque (Leveque 1928) und Deissler (Deissler 1961) auf.

### 5.5.2 Stagnant-Film-Modell

Wie in Abschnitt 3.2.4 beschrieben ist der Stofftransportkoeffizient nach dem SFM die negative Steigung der Regressionsgeraden bei der Auftragung des Permeatflusses gegen die logarithmierten Retentatkonzentration. Abb. 5-4 zeigt diese Auftragung für ausgewählte Kassetten. Dabei wird Proportionalität zwischen dem Permeatfluss und der logarithmierten Konzentration deutlich.

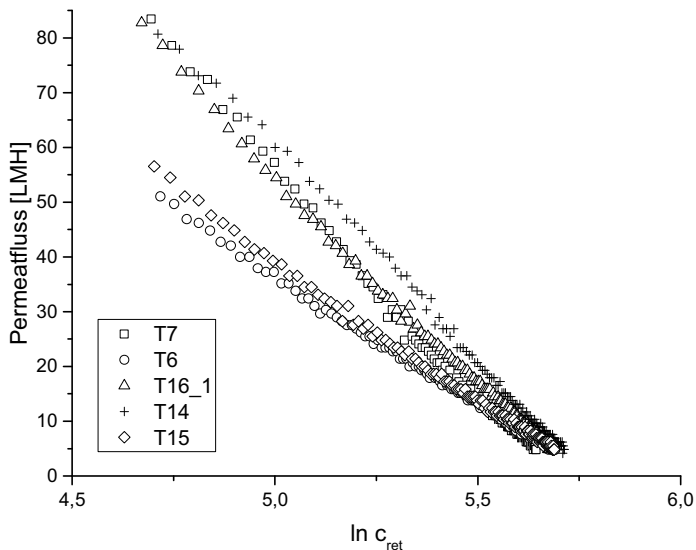
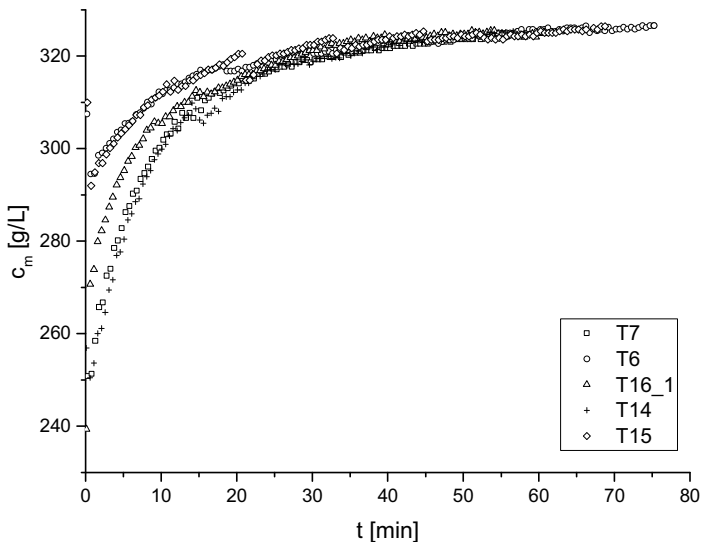


Abb. 5-4: Permeatfluss gegen die logarithmierten Retentatkonzentration für ausgewählte Module. Adaptiert nach (Thiess et al. 2017).

### 5.5.3 Osmotic-Pressure-Modell

Zur Ermittlung des Stofftransportkoeffizienten nach dem OPM ist neben dem osmotischen Druck, induziert durch die retinierten Komponenten auf der Membranoberfläche, der statische Membranwiderstand  $R_m$  notwendig. Dieser

wurde in Versuchen mit Reinstwasser als Feed für jede Kassette ermittelt und lag zwischen  $3 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-1}$  und  $4 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-1}$ . Gl. (3-83) gemeinsam mit den Virialkoeffizienten für gepufferte BSA-Lösung bei pH 7,4 aus Tabelle 5-3 wurden verwendet, um die Wandkonzentration an BSA zu dem jeweiligen Permeatfluss zu ermitteln. Durch die vollständige Retention von BSA durch die verwendete Membran wird als dynamische Viskosität des Permeats die Viskosität von Wasser bei 20 °C angenommen.



**Abb. 5-5: Wandkonzentration gegen die Versuchsdauer für ausgewählte Module. Adaptiert nach (Thiess et al. 2017).**

Die ermittelten Wandkonzentrationen sind in Abb. 5-5 über die Filtrationsdauer abgebildet. Es zeigt sich, dass die Wandkonzentration für alle Kassetten bis zum Abbruchkriterium bei unter 320 g/L bleibt. Verglichen mit den Gelkonzentrationen für BSA aus der Literatur in Abschnitt 3.2.2 ist diese Wandkonzentration zu gering, als dass es zu einer Ausbildung einer Gelschicht auf der Membranoberfläche kommt. Dies deckt sich mit den Beobachtungen zu den Versuchen und der erfolgten Rückspülung der Module. Durch lineare Regression der in Abb. 5-6 gezeigten Auftragung von Permeatfluss gegen



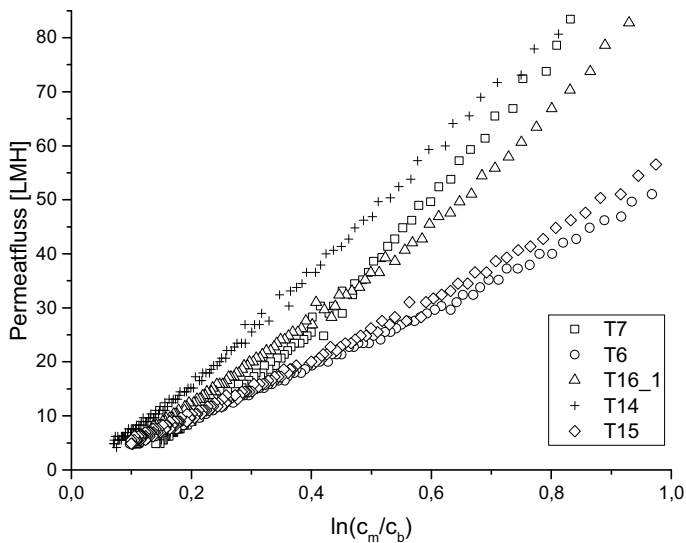
logarithmiertem Konzentrationsverhältnis folgt der Stofftransportkoeffizient als Proportionalitätskonstante nach Gl. (3-77).

### 5.5.4 Vergleich und Methodenauswahl

Der Vergleich der drei angewandten Methoden zur Berechnung des Stofftransportkoeffizienten zeigt, dass die Anwendung der Sherwood-Korrelation zu keinen überzeugenden Ergebnissen führt. Aus Tabelle 5-5 wird ersichtlich, dass die Verwendung der Sherwood-Parameter nach Leveque (Leveque 1928) und Deissler (Deissler 1961) zu Stofftransportkoeffizienten führt, die signifikant kleiner sind, verglichen mit den Ergebnissen von SFM und OPM. Diese sehr kleinen Stofftransportkoeffizienten führen zu sehr großen Wandkonzentrationen in Bereichen zwischen 700 g/L (Leveque) und 10000 kg/L (Deissler). Der Vergleich mit den beobachteten Gelkonzentrationen für BSA aus der Literatur verdeutlicht, dass die Wandkonzentrationen nach der Sherwood-Korrelation mindestens doppelt so groß sind und damit eine Gelbildung vorhersagen. Rückspülung und erneutes Untersuchen der Kassetten zeigte jedoch keine Anzeichen einer Gelbildung auf der Membran. Im Mittel wurden 2,6 % der eingesetzten BSA-Masse in der Rückspüllösung detektiert. Hiermit ist nachgewiesen, dass die Stofftransportkoeffizienten berechnet mit der Sherwood-Korrelation eindeutig zu klein sind.

Die sich ergebenden Wandkonzentrationen nach dem SFM liegen zwischen 293 g/L und 323 g/L sowie nach dem OPM zwischen 324 g/L und 326 g/L. Sie sind damit signifikant kleiner im Vergleich mit der Berechnung nach der Sherwood-Korrelation. Ähnliche Ergebnisse beim Vergleich der Bestimmungsmethoden für Stofftransportkoeffizienten finden sich auch in der Literatur (van den Berg et al. 1989; van den Berg und Smolders 1989, 1990). Die Stofftransportkorrelation nach Sherwood wurde aufgrund der Analogien aus dem Gebiet der Wärmeübertragung übernommen und nimmt eine nichtporöse Grenzschicht innerhalb einer gleichmäßigen Rohrströmung an (Gekas und Hallström 1987). Daraus folgt, dass Porosität und Rauigkeit der Membranoberfläche, der Einfluss des Gewebes und die unterschiedlichen

physikalischen Eigenschaften der Lösung (Viskosität, Dichte, Diffusivität) an der Membranoberfläche im Vergleich zum Bulk bei der Sherwood-Korrelation nicht berücksichtigt werden (Gekas und Hallström 1987). Die Übertragung und Anwendbarkeit der Sherwood-Korrelation für den Stofftransport wurde in der Literatur aus diesem Hintergrund vielfach in Frage gestellt. (Belfort und Nagata 1985; Jonsson 1984).



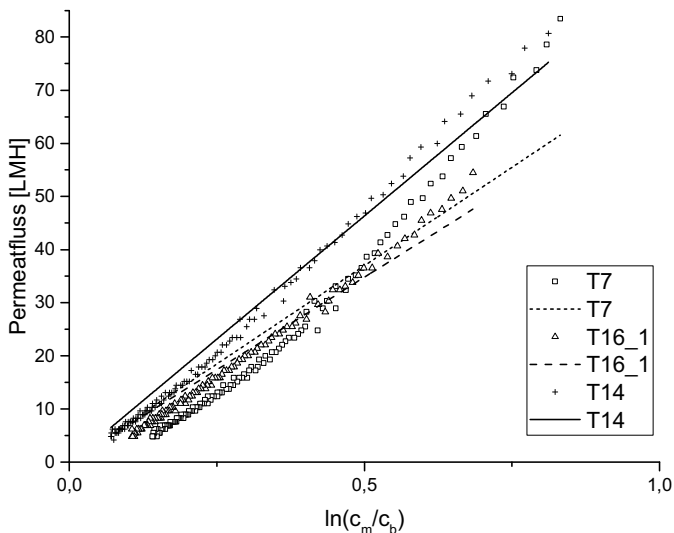
**Abb. 5-6: Permeatfluss gegen logarithmierten Quotienten aus Wandkonzentration zu Retentatkonzentration. Der Stofftransportkoeffizient ist dabei die Steigung des linearen Verlaufs. Die Bestimmtheitsmaße der linearen Regressionen liegen in einem Bereich von 0,90 und 0,99. Adaptiert nach (Thiess et al. 2017).**

**Tabelle 5-5: Retentatkonzentrationen, Filtrationsdauer und die Stofftransportkoeffizienten berechnet nach dem SFM, OPM und der Sherwood-Korrelation unter Verwendung der Leveque- (Leveque 1928) und Deissler- (Deissler 1961) Parameter aus Tabelle 3-2 (Thiess et al. 2017).**

Module	$d_{sus}$ [-]	$l_m$ [μm]	$h_{sp,permea}$ [μm]	$\alpha$ [°]	$c_{ret}$ [g/l]	$t$ [min]	$k_{f,SFM}$ [LMH]	$k_{f,OPM}$ [LMH]	$k_{f,Levequ}$ [LMH]	$k_{f,Deissle}$ [LMH]	$A$ [-]	$n$ [-]
T4	0,75	285	300	0	289,9	71,8	71,5	66,0	2,3	0,04	123	-0,048
T7	0,75	285	450	30	282,6	59,9	80,9	74,0	2,5	,04	104	-0,008
T6	0,42	285	300	30	296,2	75,3	45,9	49,7	1,4	0,02	834	-0,128
T5	0,42	285	450	0	279,3	55,6	45,5	44,2	1,6	0,02	845	-0,030
T16_1	0,70	283	420	15	292,2	60,7	69,7	69,6	2,5	0,04	67	-0,220
T16_2	0,70	283	420	15	293,5	65,7	69,6	69,8	2,4	0,04	67	-0,240
T16_3	0,70	283	420	15	287,5	58,7	69,9	68,6	2,5	0,04	66	-0,258
T14	0,88	818	300	30	302,9	58,1	78,7	92,7	1,3	0,02	810	-0,145
T2	0,88	818	450	0	297,0	70,3	71,4	69,7	1,4	0,02	785	-0,101
T13	0,63	818	300	0	290,6	73,3	50,0	51,0	1,1	0,01	1828	-0,126
T15	0,63	818	450	30	295,5	68,8	50,2	53,0	1,0	0,01	2115	-0,182

Ein Vergleich der erhaltenen Wandkonzentrationen sowie Stofftransportkoeffizienten von SFM und OPM offenbart, dass beide Methoden zu Ergebnissen innerhalb derselben Größenordnung führen. Da sich der statische Membranwiderstand in einem schmalen Bereich von 3 bis  $4 \cdot 10^{-12}$  m bewegt, folgt bei der Berechnung des Stofftransportkoeffizienten über das OPM mit den Gl. (3-80) und (3-83), dass die Wandkonzentrationen zwischen 324 g/L und 326 g/L für die eingesetzten Kassetten schwanken. Der zeitliche Verlauf der Wandkonzentration für verschiedene Kassetten ist in Abb. 5-5 abgebildet. Diese Verläufe sind direkt mit dem ansteigenden osmotischen Gegendruck und damit dem sinkenden Permeatfluss verknüpft. Das SFM auf der anderen Seite stellt keine Verbindung zwischen der Wandkonzentration und dem hydraulischen oder osmotischen Druck her. Die Wandkonzentration folgt hier als Nullstelle der Auftragung Permeatfluss gegen logarithmierter Retentatkonzentration. Aus zwei Gründen wurden im weiteren Verlauf dieser Studie insbesondere bei der Analyse des Versuchsplans und der Erstellung des statistischen Modells die Stofftransportkoeffizienten nach dem SFM verwendet. Abb. 5-7 zeigt die experimentellen Daten sowie die lineare Regression zur Berechnung des Stofftransportkoeffizienten nach dem OPM. Trotz Bestimmtheitsmaßen größer als 0,95 wird hierbei die Abweichung zwischen den Versuchsdaten und der Regression verdeutlicht. Im direkten Vergleich dazu liefert die lineare Regression beim SFM bessere Bestimmtheitsmaße und geringere Abweichungen zu den experimentellen Daten. Ein weiteres Argument für die Verwendung des SFM ist die Simplizität des Ansatzes. Im Gegensatz zum OPM wird keine Korrelation zwischen Konzentration und osmotischem Druck benötigt. Bei monoklonalen Antikörpern spielen intermolekulare Wechselwirkungen eine größere Rolle als bei kleineren Proteinen wie BSA. Aus diesem Grund hat das OPM bei monoklonalen Antikörpern umgekehrt auch Vorzüge gegenüber dem SFM. Binabaji et al. verknüpfen die Viskosität von hochkonzentrierten Lösungen von monoklonalen Antikörpern mit dem zugehörigen osmotischen Druck und Kurzstreckenwechselwirkungen (Binabaji et al. 2015). Das Verhalten von monoklonalen Antikörperlösungen ist damit

hochgradig von den Moleküleigenschaften und der verwendeten Pufferlösung abhängig.



**Abb. 5-7: Permeatfluss aufgetragen gegen den logarithmierten Konzentrationsquotienten. Dabei stellen die Punkte experimentelle Daten und die Geraden die lineare Regression dar. Adaptiert nach (Thiess et al. 2017).**

Die nichtlineare Regression der Parameter der Sherwood-Korrelation (siehe Tabelle 5-7) führt zu sehr interessanten Ergebnissen. Wie bereits in Abschnitt 3.2.4 diskutiert, sind  $a_2$  und  $a_4$  vom Geschwindigkeits- und Konzentrationsprofil abhängig. Für SSC wird angenommen, dass beide Profile über die Länge des Kanals noch nicht voll ausgebildet sind, wohingegen bei Leerkanälen das Geschwindigkeitsprofil als voll ausgebildet gilt. Aus diesem Grund werden  $a_2$  und  $a_4$  in dieser Arbeit auf 0,33 für alle untersuchten Kassetten gesetzt. Die nichtlineare Regression resultiert in Bestimmtheitsmaßen von 1 und Standardabweichungen für  $a_1$  und  $a_3$  mit Größenordnungen von  $10^{-4}$ . Für  $a_3$  unterscheidet sich das Ergebnis der nichtlinearen Regression mit 0,75 für alle Kassetten deutlich vom typischen Literaturwert 0,33. Eine mögliche Erklärung für diese Differenz sind die deutlich höheren Schmidt-Zahlen bei der Ultrafiltration von Proteinen beispielsweise im Vergleich zur Umkehrosmose. Unter Bedingungen der Konzentrationspolarisation zeigen Proteine

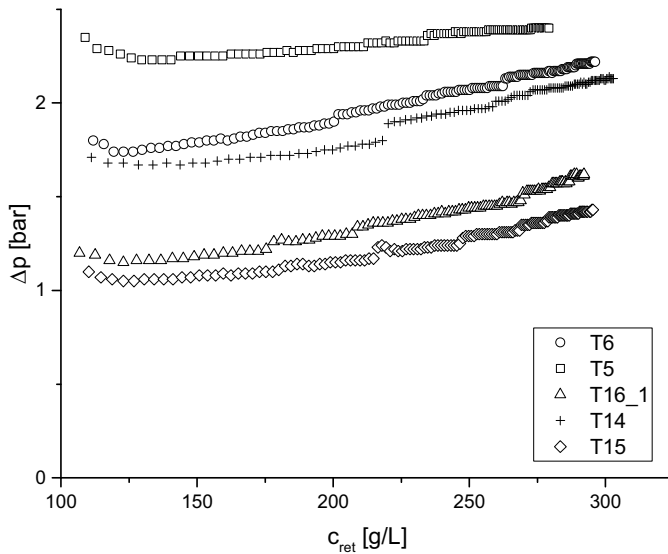
viskoelastisches Verhalten, wodurch eine Korrektur des Exponenten der Schmidt-Zahl  $a_3$  notwendig wird (Gekas und Hallström 1987). Um die Ergebnisse der nichtlinearen Regression zu verifizieren, sind zukünftige Untersuchungen mit weiteren Proteinen insbesondere mAb-Lösungen lohnend.

## 5.6 Druckverlust

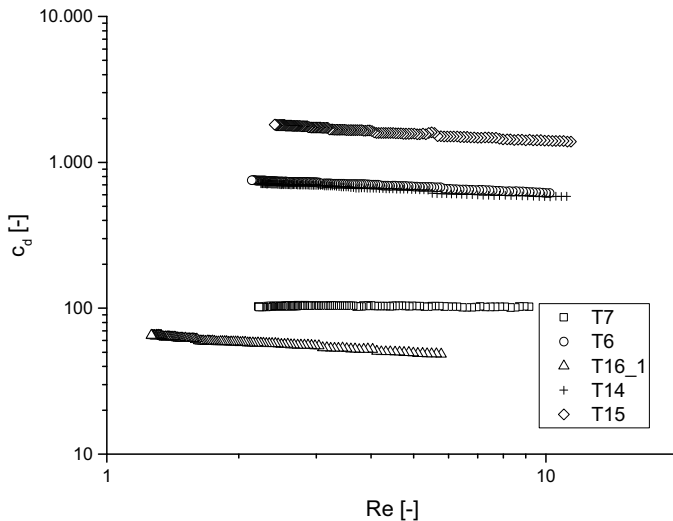
Die in der Literatur üblichen Auftragungen zum Vergleich des Druckverlusts der unterschiedlichen Module (siehe Abschnitt 0) sind in Abb. 5-8 und Abb. 5-9 dargestellt. Abb. 5-8 zeigt den Druckverlust gegen die Retentatkonzentration für ausgewählte Module. Da die Viskosität der Proteinlösung zu Beginn der Experimente und der Feedvolumenstrom identisch für alle Module sind, hängt der Druckverlust zu Beginn der Versuche von der linearen Feedgeschwindigkeit ab. Durch die Verwendung von unterschiedlichen Geweben und Rahmen unterscheidet sich diese für unterschiedliche Module. Der Druckverlustanstieg über der Versuchsdauer ist auf den Viskositätsanstieg der Lösung durch den Anstieg der BSA-Konzentration zurückzuführen. Abb. 5-9 trägt den Druckverlustbeiwert  $c_d$  gegen die Reynolds-Zahl auf. Innerhalb der gewählten logarithmischen Auftragung wird der lineare Zusammenhang deutlich. Mithilfe von Gl. (3-112) wird der Einfluss der folgenden vier Effekte untersucht: Reibungswiderstand durch das Gewebe, Druckwiderstand, kinetische Verluste durch Änderung der Strömungsrichtung und Reibungswiderstand an der Kanalwand. Der Reibungsverlustfaktor  $k_\theta$  wird mit 0,98 angenommen (Da Costa et al. 1994). Da die Druckverlustbeiwerte der verwendeten Gewebe  $c_{d,screen}$  unbekannt sind, wurde der Druckwiderstand durch Subtraktion der anderen drei Terme vom gemessenen Druckverlust ermittelt. Tabelle 5-6 zeigt die jeweiligen Druckverlustterme basierend auf den vier genannten Effekten für alle untersuchten Kassetten auf.

Ein wesentlicher Aspekt für die SSC-Konfiguration ist die Verringerung des Druckverlusts über das Modul aufgrund der eingesetzten Rahmen und der damit vergrößerten Kanalhöhe. Nachteilig wird dadurch jedoch auch der

Stofftransportkoeffizient durch die geringere lineare Geschwindigkeit im Kanal verringert.



**Abb. 5-8: Druckverlust gegen die Retentatkonzentration für ausgewählte Module. Adaptiert nach (Thiess et al. 2017).**



**Abb. 5-9: Druckverlustbeiwert gegen Reynolds-Zahl für ausgewählte Module. Adaptiert nach (Thiess et al. 2017).**

**Tabelle 5-6: Nach Da Costa et al. (Da Costa et al. 1994) bestimmte Zusammensetzung des Druckverlusts in den Kassetten. Der kinetische Verlust aufgrund eines von Richtungsänderungen im Strömungspfad ist dabei null für Anströmwinkel  $\alpha = 0$  (Thiess et al. 2017).**

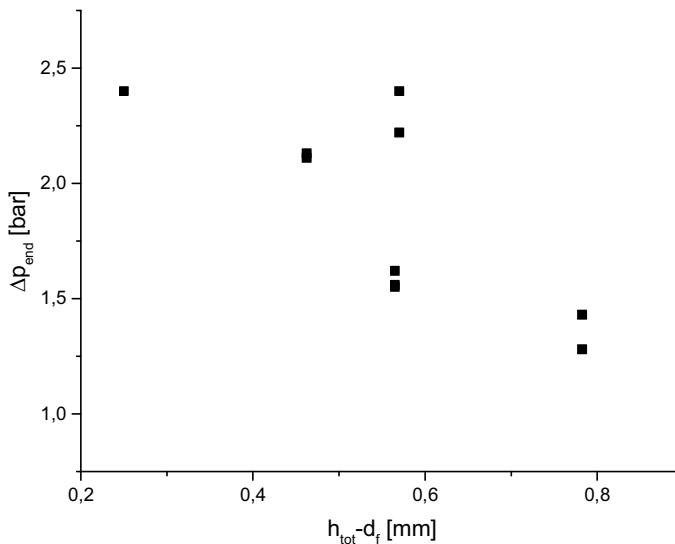
<b>Modul</b>	<b><math>\Delta p</math> (Versuchs- ende)</b>	<b>Reibungs- Widerstand Gewebe</b>	<b>Druck- widerstand</b>	<b>Kinetische Verluste</b>	<b>Reibungs- widerstand Außenwand</b>
	bar	Pa	Pa	Pa	Pa
T4	2,40	1,78	233,318	0	6,681
T7	2,40	1,88	205,756	27,655	6,562
T6	2,22	0,42	192,755	27,776	1,468
T5	2,40	0,39	238,778	0	1,222
T16_1	1,62	1,60	140,826	20,376	796
T16_2	1,56	1,61	134,811	20,382	806
T16_3	1,55	1,56	133,889	20,352	757
T14	2,13	0,53	181,963	29,989	1,048
T2	2,11	0,52	210,015	0	984
T13	1,28	0,18	127,656	0	344
T15	1,43	0,19	112,705	29,933	362

In Abb. 5-10 ist der am Ende des jeweiligen Versuchs gemessene Druckverlust gegen die Differenz aus Gesamtkanalhöhe und dem Fadendurchmesser des genutzten Gewebes aufgetragen. Diese Differenz repräsentiert die verfügbare freie Querschnittsfläche für die Strömung.

Eine Rangliste der untersuchten Module hinsichtlich des gemessenen Druckverlusts ist weitaus komplexer, verglichen mit dem Stofftransportkoeffizienten. Abb. 5-8 zeigt, dass im Wesentlichen drei Druckverlustbereiche zu Beginn der Experimente für die Kassetten des Versuchsplans existieren (1,1 bar, 1,75 bar und 2,4 bar). Diese Bereiche können nicht allein mit den Modulparametern Verhältnis von Gewebedicke zu Gesamtkanalhöhe und Fadenabstand erklärt werden. Da komplette Ultrafiltrationskassetten und nicht nur ein Gewebe in einem Kanal untersucht wurden, beinhaltet der gemessene Druckverlust auch die Druckverluste über Eingang und Ausgang der Kassette. Durch die unterschiedlichen Feedkanaleigenschaften kann angenommen werden, dass sich die Druckverluste an Ein- und Ausgang der unterschiedlichen Kassetten voneinander unterscheiden. Vor diesem Hintergrund wurde die Einflussanalyse mithilfe von Gl. (3-112) durchgeführt. Die Evaluierung der erhaltenen Daten aus



Tabelle 5-6 enthüllt, dass die Reibungswiderstände aufgrund von Gewebe und Wänden für die untersuchten Kassetten und Versuchsbedingungen vernachlässigbar klein sind. Dem ungeachtet ist eine Berücksichtigung insbesondere des Reibungswiderstands an der Kanalwand aufgrund einer exponentiellen Abhängigkeit von der Viskosität für hochviskose Lösungen wie beispielsweise mAb-Lösungen sinnvoll.



**Abb. 5-10: Druckverlust am Versuchsende gegen die Differenz aus Gesamtkanalhöhe und Feed-Fadendurchmesser. Diese Differenz stellt die verfügbare Querschnittsfläche für den Feedkanal dar. Jeder Datenpunkt repräsentiert dabei eine getestete Kassette. Adaptiert nach (Thiess et al. 2017).**

Die kinetischen Verluste aufgrund von Änderungen der Strömungsrichtung sind für alle Kassetten, bei denen der Anströmwinkel null ist, ebenfalls null. Bei den restlichen Modulen machen die kinetischen Verluste etwa 20 % des Druckverlusts über die Kassetten aus. Der Druckwiderstand hat damit mit Abstand den größten Einfluss auf den Druckverlust. Analog zu den Resultaten von Da Costa et al. (siehe „CONWED screen“ in Table 4 (Da Costa et al. 1994)) beeinflusst der Anströmwinkel von 30° nicht nur den Druckverlust durch Addition

von kinetischen Verlusten durch Strömungsänderungen im Vergleich zu einem Anströmwinkel von  $0^\circ$ . Durch die getroffenen Annahmen insbesondere für  $k_\theta$  und die Tatsache, dass Ein- und Ausgang der Kassetten den Druckverlust ebenfalls beeinflussen, sollten die quantitativen Ergebnisse dieser Druckverlustanalyse mit Vorsicht behandelt werden. Die qualitativen Ergebnisse jedoch zeigen für SSC ähnliche Zusammenhänge wie bereits die in der Arbeit von Da Costa et al. aufgeführten Resultate für SC (Da Costa et al. 1994). Mit der Ausnahme von den Kassetten T6 und T5 sinkt die Druckdifferenz mit einer größeren Kanalhöhe. Die Abweichungen zwischen den Modulen T6 und T5 sowie anderen sehr ähnlichen Kassetten wie T14 und T2 zeigen, dass auch andere Effekte den Druckverlust beeinflussen und verdeutlichen die Sinnhaftigkeit einer statistischen Analyse und DoE.

## 5.7 Statistische Modellierung und Ranking der Module

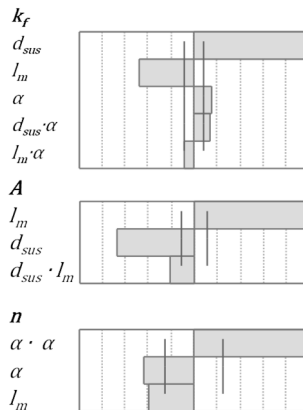
Tabelle 5-5 listet alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Ultrafiltrationskassetten samt ihren Spezifikationen, der Retentatkonzentration und Filtrationsdauer bei Erreichen des Abbruchkriteriums, die Stofftransportkoeffizienten berechnet nach OPM und SFM sowie die Parameter  $A$  und  $n$  aus der Regression des Druckwiderstandsbeiwertes über der Reynolds-Zahl. Die Stofftransportkoeffizienten nach dem SFM wurden mithilfe des nichtlinearen Marquardt-Solvers von Origin® zur Ermittlung des Parametersatzes  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  und  $a_4$  der Sherwood-Korrelation herangezogen. In Tabelle 5-7 sind die resultierenden Ergebnisse für ein konstantes  $a_3$  bei 0,33 aufgeführt.

Die statistische Analyse des DoE-Plans erfolgte für den in Tabelle 5-5 aufgeführten Stofftransportkoeffizienten nach dem SFM und den Parametern  $A$  und  $n$  aus Gl. (3-115) als Zielgrößen mit SAS JMP®. Abb. 5-11 zeigt die mithilfe der „Effekt-Screening-Funktion“ ermittelten statistisch signifikanten Faktoren für die genannten Zielgrößen. Verhältnis von Gewebedicke zu Gesamtkanalhöhe, Fadenabstand und Anströmwinkel zeigen dabei einen signifikanten Einfluss auf

den Stofftransportkoeffizienten, ebenso wie die jeweiligen Wechselwirkungen aus Anströmwinkel mit dem DS und dem Fadenabstand.

**Tabelle 5-7: Parameter der Sherwood-Korrelation basierend auf den SFM**  
**Stofftransportkoeffizienten bei  $a_4$  von 0,33 und resultierendem  $R^2$  von eins für alle Module (1),**  
**nach Leveque (2) (Leveque 1928) und nach Gröber und Erk (3) (Gröber und Erk 1961) (Thiess et**  
**al. 2017).**

Modul	$a_1$			$a_2$			$a_3$			$a_4$		
	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
T4	0,267	1,62	0,664	0,5	0,33	0,5	0,75	0,33	0,33	0,5	0,33	0,5
T7	0,313	1,62	0,664	0,5	0,33	0,5	0,75	0,33	0,33	0,5	0,33	0,5
T6	0,254	1,62	0,664	0,5	0,33	0,5	0,75	0,33	0,33	0,5	0,33	0,5
T5	0,251	1,62	0,664	0,5	0,33	0,5	0,75	0,33	0,33	0,5	0,33	0,5
T16_1	0,297	1,62	0,664	0,5	0,33	0,5	0,75	0,33	0,33	0,5	0,33	0,5
T16_2	0,297	1,62	0,664	0,5	0,33	0,5	0,75	0,33	0,33	0,5	0,33	0,5
T16_3	0,298	1,62	0,664	0,5	0,33	0,5	0,75	0,33	0,33	0,5	0,33	0,5
T14	0,426	1,62	0,664	0,5	0,33	0,5	0,75	0,33	0,33	0,5	0,33	0,5
T2	0,387	1,62	0,664	0,5	0,33	0,5	0,75	0,33	0,33	0,5	0,33	0,5
T13	0,338	1,62	0,664	0,5	0,33	0,5	0,75	0,33	0,33	0,5	0,33	0,5
T15	0,340	1,62	0,664	0,5	0,33	0,5	0,75	0,33	0,33	0,5	0,33	0,5



**Abb. 5-11: Statistisch signifikante Einflussfaktoren der Zielgrößen  $k_f$ ,  $A$  und  $n$ . Adaptiert nach (Thiess et al. 2017).**

Der Parameter  $A$ , Achsenabschnitt der logarithmischen Auftragung des Druckverlustbeiwertes gegen die Reynolds-Zahl, wird vom Fadenabstand des Gewebes, dem DS und der Wechselwirkung beider Größen signifikant beeinflusst. Als signifikante Einflüsse für den Parameter  $n$ , welcher die Steigung

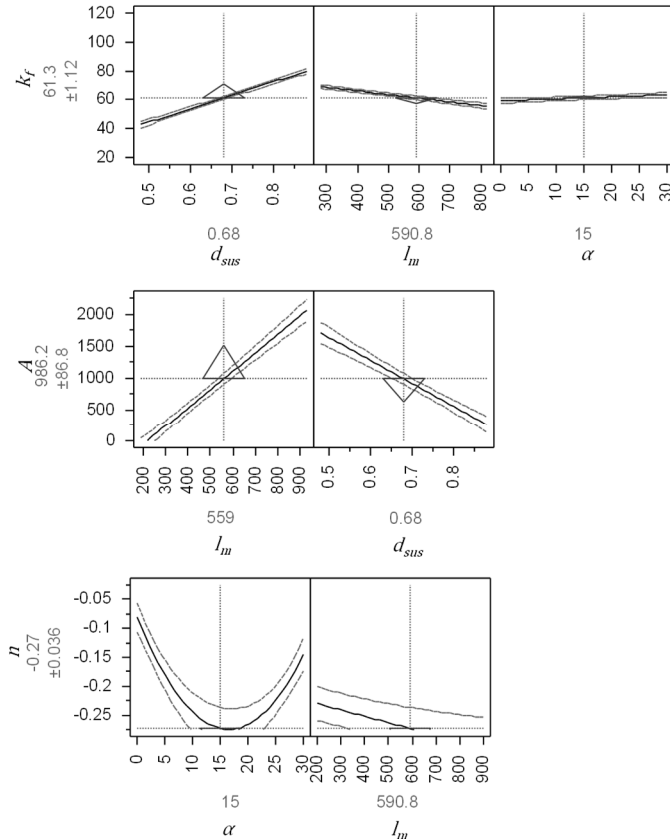
der logarithmischen Auftragung Druckverlustbeiwert gegen Reynolds-Zahl darstellt, wurden der Anströmwinkel, dessen Quadrat sowie der Fadenabstand ermittelt. Die in Abb. 5-11 dargestellten Linien stellen die Grenzen für einen statistisch signifikanten Einfluss auf die Zielgröße dar und basieren auf dem 95 %-Konfidenzintervall. Die Richtung der Einflüsse zeigt dabei das Vorzeichen des Einflusses: links für einen negativen, rechts für einen positiven Einfluss auf die Zielgröße. Die Länge des Balkens spiegelt dabei die Größenordnung des Einflusses auf die Zielgröße wieder. Die durch das Effekt-Screening erhaltenen Gl. (5-20) bis (5-22) stellen die Regressionsfunktionen für die Zielgrößen auf Basis der signifikanten Einflussfaktoren dar. Der individuelle Einfluss der Faktoren auf die Zielgrößen ist in Abb. 5-12 verdeutlicht.

Ein Vergleich zwischen den auf Basis der experimentellen Daten ermittelten Zielgrößen und den mithilfe des statistischen Modells berechneten Zielgrößen wird durch die in Abb. 5-13 dargestellten Paritätsdiagramme ermöglicht. Hierbei sind die erhaltenen Bestimmtheitsmaße größer als 0,95. Gemeinsam mit den schmalen Bereichen der 95 %-Konfidenzintervalle zeigt dies die gute Beschreibung der Zielgrößen mit dem statistischen Modell:

$$k_f = 62,1 + 18,6 \left( \frac{d_{sus} - 0,8}{0,2} \right) - 9,2 \left( \frac{l_m - 559}{369} \right) + 2,3 \left( \frac{\alpha - 15^\circ}{15^\circ} \right) + 2,8 \left( \frac{d_{sus} - 0,68}{0,2} \right) \left( \frac{\alpha - 15^\circ}{15^\circ} \right) - 2,0 \left( \frac{l_m - 559}{369} \right) \left( \frac{\alpha - 15^\circ}{15^\circ} \right), \quad (5-20)$$

$$A = 986,2 + 1069,1 \left( \frac{l_m - 559}{369} \right) - 718,7 \left( \frac{d_{sus} - 0,68}{0,2} \right) - 314,3 \left( \frac{d_{sus} - 0,68}{0,2} \right) \left( \frac{l_m - 559}{369} \right), \quad (5-21)$$

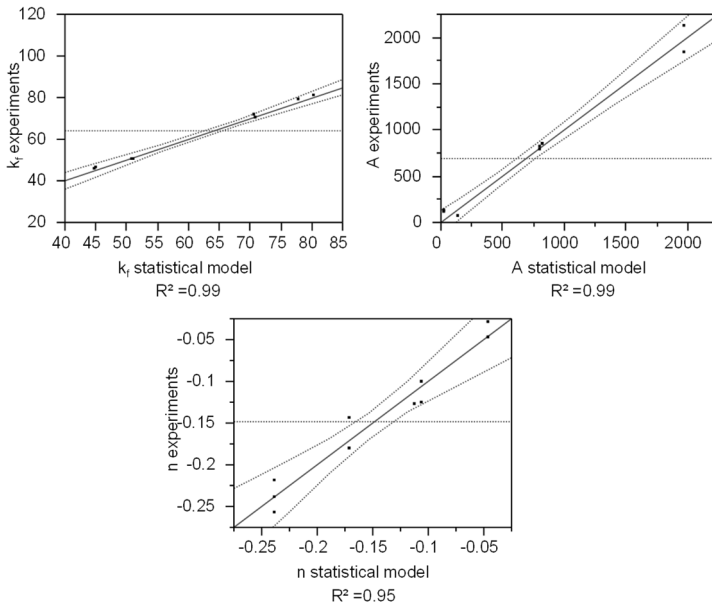
$$n = -0,27 + 0,16 \left( \frac{\alpha - 15^\circ}{15^\circ} \right)^2 - 0,03 \left( \frac{\alpha - 15^\circ}{15^\circ} \right) - 0,04 \left( \frac{l_m - 559}{369} \right). \quad (5-22)$$



**Abb. 5-12: Zielgrößen gegen signifikante Faktoren. Die Dreiecke zeigen dabei die Richtung einer Optimierung der Zielgrößen an. Die gestrichelten Linien stellen dabei das 95 % Konfidenzintervall dar. Adaptiert nach (Thiess et al. 2017).**

Die statistische Analyse zeigt, dass die Permeatgewebedicke weder einen statistisch signifikanten Einfluss auf den Stofftransportkoeffizienten noch auf die Parameter des Druckwiderstandsbeiwerts hat. Da die Variation des Fadendurchmessers vom Permeatgewebe als eine Art „Nullprobe“ im Versuchsplan integriert war, ist dies ein Proof of Principle der angewandten Methode. Die größten Stofftransportkoeffizienten wurden bei den Modulen T7 und T14 erhalten. T14 hat auf der einen Seite das höchste DS. Zudem hat die Kassette auf der anderen Seite ein gröberes Gewebe verbaut als T7. Die statistische Auswertung der Daten zeigt, dass das DS den quantitativ größten

Einfluss auf den Stofftransportkoeffizienten hat, gefolgt vom Fadenabstand. Somit könnte der größte Stofftransportkoeffizient bei einem DS von eins erreicht werden. Dies gelingt, wenn in den Modulen auf Abstandshalter verzichtet und mit einem engmaschigeren Gewebe gearbeitet werden würde. Aus theoretischer Sicht würde diese Kombination die größtmögliche Turbulenz in die Strömung einbringen.



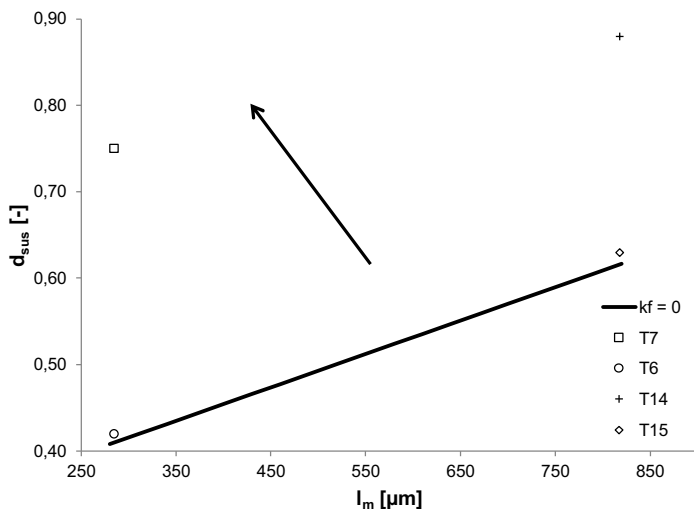
**Abb. 5-13: Paritätsdiagramme für den Stofftransportkoeffizienten sowie die Druckverlustbeiwert-Parameter  $A$  und  $n$  zwischen den experimentellen Daten und dem statistischen Modell inklusive des 95 % Konfidenzintervalls. Adaptiert nach (Thiess et al. 2017).**

Ein Vergleich der Stofftransportkoeffizienten der Kassette T4 mit T7 und T14 mit T2 (siehe Tabelle 5-5) verdeutlicht eine klare Abhängigkeit des Stofftransportkoeffizienten vom Anströmwinkel. Allerdings zeigt der identische Vergleich von T13 mit T15 sowie T6 und T5 keine solche Abhängigkeit. Da Costa et al. konnten einen starken Einfluss des Anströmwinkels auf den Stofftransportkoeffizienten nachweisen (Da Costa et al. 1994). In ihrer Arbeit wurden dabei jedoch nur Module verwendet, bei denen das Gewebe die Kanalhöhe vorgab (DS von eins). Das aus der statistischen Analyse

resultierende statistische Modell Gl. (5-20) zeigt sämtliche signifikante Einflüsse des Anströmwinkels auf den Stofftransportkoeffizienten in den letzten drei Termen der Gleichung. Diese sind in Gl. (5-23) zusammengefasst:

$$k_f^*(\alpha) = 2.3 \left( \frac{\alpha - 15^\circ}{15^\circ} \right) + 2.8 \left( \frac{d_{sus} - 0,68}{0,2} \right) \left( \frac{\alpha - 15^\circ}{15^\circ} \right) - 2.0 \left( \frac{l_m - 559}{369} \right) \left( \frac{\alpha - 15^\circ}{15^\circ} \right), \quad (5-23)$$

in der  $k_f^*(\alpha)$  den Anteil am Stofftransportkoeffizienten darstellt, der durch den Anströmwinkel beeinflusst wird. Nullsetzen von  $k_f^*(\alpha)$  führt zu einem proportionalen Zusammenhang zwischen dem DS und dem Fadenabstand, bei dem der Anströmwinkel keinerlei Einfluss auf den Stofftransportkoeffizienten hat. Abb. 5-14 zeigt diesen Zusammenhang für einen Anströmwinkel von  $30^\circ$ . Daraus wird ersichtlich, dass je höher das DS und je engmaschiger das verwendete Gewebe, desto höher ist der Einfluss des Anströmwinkels auf den Stofftransportkoeffizienten. In dieser Arbeit konnte damit eindeutig nachgewiesen werden, dass der Einfluss des Anströmwinkels abhängig vom DS und vom Fadenabstand ist.



**Abb. 5-14:** DS gegen den Fadenabstand. Die Linie veranschaulicht  $k_f^*(30^\circ) = 0$ . Alle Kassetten mit einem Anströmwinkel von  $30^\circ$  sind ebenfalls als Datenpunkt abgebildet. Der Pfeil verdeutlicht die Richtung für größere  $k_f^*(30^\circ)$  Werte. Adaptiert nach (Thiess et al. 2017).

Da Costa et al. zeigen in ihrer Arbeit, dass eine Optimierung des Stofftransportkoeffizienten, mit dem Ziel der Maximierung des Permeatflusses durch einen möglichst geringen Fadenabstand jedoch ab einem Optimum zu einer Reduzierung des Permeatflusses aufgrund der dabei durch das Gewebe blockierten Membranfläche führt (Da Costa et al. 1994). Da das Gewebe bei den in dieser Arbeit untersuchten Kassetten aufgrund der in Abb. 5-1 dargestellten Rahmen die Membran nicht direkt berührt, gibt es diesen Effekt bei der Verwendung von Rahmen nicht.

Abgesehen vom Anströmwinkel stimmen die erhaltenen Einflüsse auf den Stofftransportkoeffizienten für SSC dieser Arbeit mit Untersuchungen anderer Arbeitsgruppen für Leerkänäle und SC überein (Da Costa et al. 1991; Da Costa et al. 1993, 1994; Koutsou et al. 2009; Li et al. 2002, 2005, 2004; Melin und Rautenbach 2007; Cheryan 1998; Baker 2012). Bei einem Ranking der getesteten Kassetten zeigt sich, dass sich innerhalb der untersuchten Bereiche der Einflussfaktoren der Stofftransportkoeffizient um etwa den Faktor zwei zwischen dessen kleinstem Wert (T5) und dessen größtem Wert (T7/T14) unterscheidet.

Analog zu der gezeigten und diskutierten statistischen Analyse der Einflüsse auf den Stofftransportkoeffizienten wurde eine solche auch für den Druckverlust mithilfe des Druckverlustbeiwerts durchgeführt. Die Größenordnung der aus den Versuchsdaten der untersuchten Kassetten erhaltenen Druckverlustbeiwerte für die entsprechende Reynolds-Zahl stimmt mit Literaturdaten für Kanäle mit einem DS von eins (Da Costa et al. 1994; Schock und Miquel 1987) oder für Kassetten wie T16 für statische Mischer (Thakur et al. 2003) überein. In diesen Fällen passen die errechneten Werte für die Parameter  $A$  und  $n$  sehr gut zu denen aus der Literatur. Auf der anderen Seite sind die Druckverlustbeiwerte für Kassetten wie T14 oder T15 ungewöhnlich groß. Mathematisch betrachtet lässt sich dieses Ergebnis wie folgt simplifizieren: der Druckverlust bei der zugehörigen Retentatkonzentration variiert bei weitem nicht so stark zwischen den untersuchten Kassetten wie der hydraulische Durchmesser und damit vor allem die effektive Geschwindigkeit



des Fluides im Kanal. Die Kassetten T14 und T15 zeigen unter den Versuchsbedingungen kleinere effektive Geschwindigkeiten und haben einen größeren hydraulischen Durchmesser als zum Beispiel T16. Aus Gl. (3-100) folgt damit, dass sich obwohl T15 und T16 ein sehr ähnliches Druckverlustverhalten über der Retentatkonzentration in Abb. 5-8 aufweisen, ihre Druckverlustbeiwertsverläufe gegen die Reynolds-Zahl in Abb. 5-9 jedoch signifikant voneinander unterscheiden. Die statistische Analyse der erzeugten Daten zeigt, dass zwei wesentliche Einflüsse auftreten.

Erstens wird der logarithmische Achsenabschnitt  $A$  hauptsächlich vom Fadenabstand und dem DS beeinflusst. Wie in Abb. 5-11 gezeigt, gilt, dass je engmaschiger das Gewebe und je höher das DS, desto kleiner ist der Wert von  $A$ . Beide genannten Effekte bewirken eine größere effektive Geschwindigkeit im Feedkanal, aber sollten auf der anderen Seite auch zu einer Erhöhung des Druckverlusts führen. Wie in den in Abb. 5-11 und Gl. (5-21) aufgezeigten Beziehungen zwischen signifikanten Faktoren und der Zielgröße  $A$  ersichtlich, steigt der Druckverlust nicht im gleichen Umfang wie das Verhältnis aus hydraulischem Durchmesser zum Quadrat der effektiven Geschwindigkeit. Infolgedessen resultieren kleinere Druckverlustbeiwerte als Proportionalitätskonstanten in Gl. (5-21). Die für alle Kassetten hohen Werte für  $A$  sind den kleinen Reynolds-Zahlen geschuldet und beinhalten aufgrund der Druckmessung auch die Druckverluste von Ein- und Ausgang des jeweiligen Moduls.

Zweitens wird die logarithmische Steigung  $n$  stark und ebenfalls quadratisch vom Anströmwinkel beeinflusst. Dabei zeigt sich ein Minimum für  $n$  und damit ein Optimum für einen Anströmwinkel bezogen auf  $n$  bei  $15^\circ$ . Daneben wird  $n$  ebenfalls vom Fadenabstand signifikant beeinflusst. Demgemäß beeinflusst der Anströmwinkel nur das Druckverlustverhalten abhängig von der Reynolds-Zahl, wohingegen das DS die Gesamtgrößenordnung des Druckverlusts beeinflusst. Diese beiden Effekte voneinander zu trennen ist vor allem bei der Verwendung von SSC bei hochviskosen Systemen wie hochkonzentrierter Immunglobulin G-

Lösung von Bedeutung. Das Aufkonzentrieren von IgG-Lösung führt zu einem deutlich größeren Anstieg in der Viskosität der Lösung im Vergleich zu ihrer Dichte (Binabaji et al. 2016; Hung et al. 2016). Da die Reynolds-Zahl umgekehrt proportional zur dynamischen Viskosität ist, würde eine Kassette mit einem größeren Wert für  $n$  zu einem deutlich größeren Anstieg des Druckverlusts führen. Hung et al. und Binabaji et al. stellen in ihren Arbeiten Lösungen zu diesem Problem vor, in dem sie die Viskosität der Lösung durch optimierte Pufferkonditionen (pH-Wert, Salzkonzentration) und/oder weitere Additive senken (Binabaji et al. 2016; Hung et al. 2016). Dies verdeutlicht, dass es neben dem in dieser Arbeit verfolgten Ansatz die Membranmodule zu optimieren auch Ansätze zur Optimierung der Proteinlösungen selbst gibt. Interessanterweise unterscheiden sich die Rangfolgen der untersuchten Kassetten nach Stofftransport quantifiziert durch den Stofftransportkoeffizienten und Druckverlust quantifiziert durch den Druckverlustbeiwert über der Reynolds-Zahl. Modul T6 und T16 haben sehr ähnliche Stofftransportkoeffizienten, wohingegen sich ihre Verläufe der Druckverlustbeiwerte gegen die Reynolds-Zahl signifikant voneinander unterscheiden.

Selbstverständlich ist die Optimierung der Ultrafiltrationskassetten kostengetrieben; zum einen mit den Materialkosten für die Membranfläche (abhängig vom Stofftransport) und zum anderen Kosten durch den Druckverlust beim Aufkonzentrieren. Da das Einsatzgebiet von SSC in Ultrafiltrationsmodulen im Bereich Biotechnologie und pharmazeutische Verfahrenstechnik vor allem hochviskose Lösungen sind, spielen der Druckverlust und der Druckverlustbeiwert eine Schlüsselrolle. Auf der anderen Seite sollte ein ideales Modul einen nur kleinen Verlust im Stofftransport und damit Permeatfluss ermöglichen. Dies würde nur zu einem geringen Anstieg an Membranfläche und damit Materialkosten für einen identischen Prozess führen. Aus diesen Anforderungen und den Ergebnissen dieser Arbeit schlussfolgernd, stellt die Kassette T16 den gesuchten Kompromiss dar.

Dies wird aus Abb. 5-15 ersichtlich. Hierbei ist der Stofftransportkoeffizient für jede getestete Kassette gegen den Druckverlust bei Versuchsende

(Abbruchkriterium Permeatfluss von 4,83 LMH) aufgetragen. Der Stofftransportkoeffizient von T16 beträgt 86 % des größten Wertes (T7, nach dem SFM), weist jedoch einen signifikant kleineren Druckverlust mit nur 66 % auf. Im Vergleich zu T16 weist T5 einen 48 % höheren Druckverlust auf, bei einem um 35 % kleineren Stofftransportkoeffizienten. Anpassungen an einen konkreten Prozess wären als weitere Ergebnisse ein Anströmwinkel von  $0^\circ$  für einen kleineren Anstieg des Druckverlusts oder die Verwendung von größeren Abstandshaltern bei hochviskosen Lösungen unter Inkaufnahme einer größeren notwendigen Membranfläche.

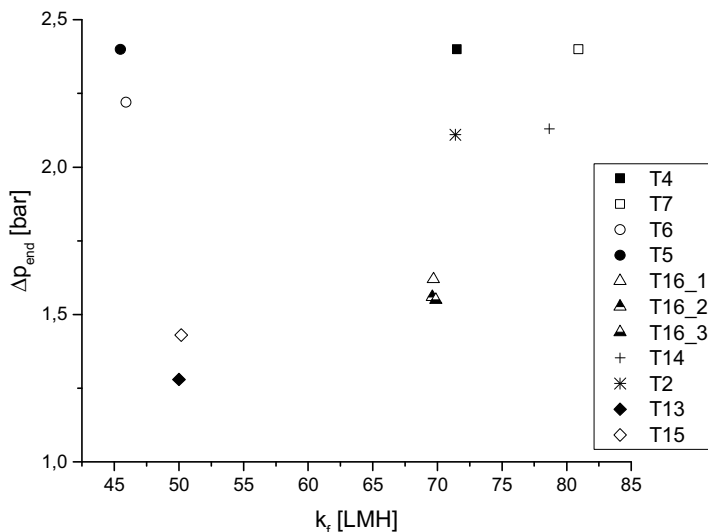


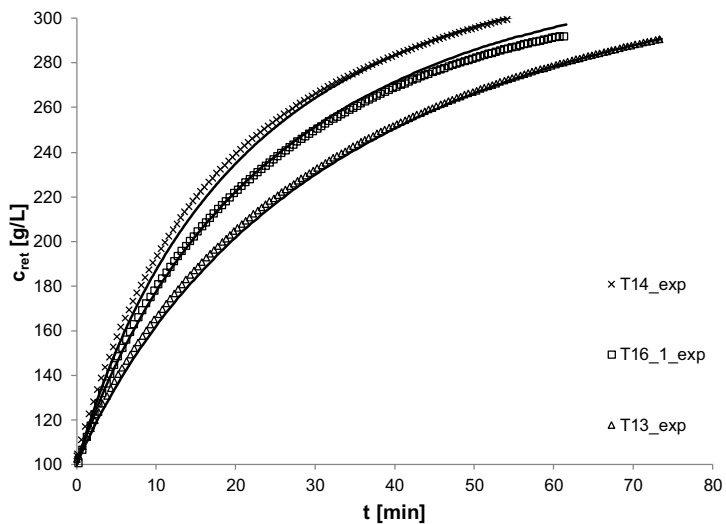
Abb. 5-15: Auftragung des Druckverlustes bei Abbruchkriterium gegen des Stofftransportkoeffizienten für alle untersuchten Kassetten.

## 5.8 Simulation

Mit den erhaltenen Stofftransportkoeffizienten nach dem SFM wurden mit dem in Abschnitt 5.1 beschriebenen Ultrafiltrationsmodells Simulationen durchgeführt. Der Vergleich zwischen den experimentellen und simulierten Konzentrationsverläufen in Abb. 5-16 zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. Die Abweichung in der Retentatkonzentration bei Versuchsende beträgt dabei zwischen  $> 1\%$  und  $4\%$ .

Analog zum Vergleich zwischen den experimentellen Daten und dem physiko-chemischen Modell unter Verwendung des Stofftransportkoeffizienten nach dem SFM wurden auch Simulationen mit Gl. (5-20) zur Berechnung des Stofftransportkoeffizienten durchgeführt. Diese Kombination aus physiko-chemischem und statistischem Modell liefert im erneuten Vergleich bei Versuchsende ähnlich gute Resultate mit 1 % bis 6 % Abweichung in der Retentatkonzentration. Schlussfolgernd ermöglicht damit die Integration des statistischen Modells in das vorab validierte physiko-chemische Modell eine a priori Charakterisierung oder Optimierung der Modulgeometrie von Ultrafiltrationskassetten mit hängenden Geweben als Kanaleinbauten. Die in dieser Arbeit vorgeschlagene Kombination aus statistischem Modell zur Beschreibung von Stofftransportkoeffizient und Druckverlustbeiwert innerhalb eines validierten physiko-chemischen Modells kann als Auslegungswerkzeug bei der Auswahl und Optimierung von passenden Ultrafiltrationsmodulen innerhalb der gewählten Grenzen des DoE-Plans herangezogen werden. Selbstverständlich lässt sich die Methodik auf andere Module und Geweben anwenden oder erweitern. Die Verwendung der Sherwood-Parameter aus Tabelle 5-7 zur Beschreibung der Stofftransportkoeffizienten ermöglicht eine Anwendung des vorgestellten Ansatzes auf andere Stoffsysteme oder Feedflussraten. Analog zur Arbeit von Da Costa et al. kann das vorgestellte Auslegungswerkzeug erweitert werden um eine kostengetriebene Optimierung der Module zu ermöglichen (Da Costa et al. 1994), welche Betriebskosten wie Energiedissipation durch die Feedpumpe infolge des Druckverlusts bei der Aufkonzentrierung und die Materialkosten wie die erforderliche Pumpe und Membranfläche im Modell inkludiert.

Damit ermöglicht das in dieser Arbeit vorgestellte Auslegungswerkzeug die Optimierung von SSC in Ultrafiltrationskassetten als Applikation für hochviskose Proteinlösungen in biotechnologischen Prozessen mit einem starken Fokus auf der Wechselwirkung, respektive dem Kompromiss, zwischen Stofftransport und Druckverlust.



**Abb. 5-16:** Vergleich zwischen den experimentellen Verläufen und der Simulation mit dem physiko-chemischen Modell. Adaptiert nach (Thiess et al. 2017).

## 6 Fazit

Das Ziel, der in dieser Arbeit vorgestellten physiko-chemischen Modellierung von Pervaporationen gekoppelt mit Modellparameterbestimmung im Labor-/Mini-Plant-Maßstab, ist der Einsatz als Engineering-Werkzeug für Scale-up oder Optimierung von bestehenden Prozessen. Dazu müssen im Wesentlichen drei Kriterien erfüllt sein: die Validität des gewählten Ansatzes, die Robustheit des Modells und dessen Skalierbarkeit (Thiess et al. 2018).

Der Vergleich zwischen experimentellen und simulierten Verläufen bei der Validierung des physiko-chemischen Modells für das ternäre Stoffsystem und für die industrielle Pervaporationsanlage liefert eine sehr gute Übereinstimmung. Die mittlere Abweichung zwischen experimentellen Werten und Simulation beträgt für das ternäre Gemisch 0,88 % für den Wassermassenanteil im Feed, 0,17 % für den Wassermassenanteil im Permeat und 6,79 % für den Wasserpermeatfluss. Analog betragen die Abweichungen bei der Großanlage 1,98 %, 1,05 % und 6,71 %. Die aufgestellten Versuchspläne für beide binären Stoffsysteme Ethanol/Wasser und Ethylacetat/Wasser ermöglichen durch ihre Varianz der wesentlichen Prozessparameter zum einen eine robuste Modellparameterbestimmung und zum anderen die Modellvalidierung anhand eines breiten experimentellen Datensatzes bei unterschiedlichen Prozessbedingungen. Trotz der Variation der Prozessparameter Feedtemperatur, Feedzusammensetzung, Feedflussrate und Permeatdruck, beträgt die mittlere Abweichung zwischen der experimentellen Feedzusammensetzung und der Simulation weniger als 5 %. Gleiches gilt für die Durchführung von diskontinuierlichen Experimenten und die sich damit stetig verändernden Feedzusammensetzungen über die Versuchszeit. Die sehr gute Abbildung der Pervaporation eines Ethanol/Wasser Gemisches im industriellen Maßstab, mit den oben aufgeführten Abweichungen, weist klar die Skalierbarkeit Modells nach.

Zur Charakterisierung und Quantifizierung der Einflüsse des Moduldesigns auf Stofftransport und Druckverlust bei Ultrafiltrationskassetten mit SSC wird in

dieser Arbeit ein statistisches Modell basierend auf DoE entwickelt. Der Vergleich der drei vorgestellten Bestimmungsmethoden des Stofftransportkoeffizienten verdeutlicht, dass gängige, in der Literatur aufgelistete Sherwood-Parameter nicht geeignet sind, um den Stofftransport der getesteten Kassetten zu charakterisieren. Die Stofftransportkoeffizienten weisen, über die lineare Regression nach dem SFM, das höchste Bestimmtheitsmaß auf und sind zudem direkt aus den experimentellen Daten ermittelbar. Aus diesem Grund werden sie für die Charakterisierung und die statistische Modellierung herangezogen. Innerhalb der untersuchten Kassetten ergibt sich ein Faktor von zwei zwischen dem kleinsten und größten Stofftransportkoeffizienten. Dieses verdeutlicht den großen Einfluss der Kanalgeometrie auf den Stofftransport. Für den gemessenen Druckverlust erfolgt eine Analyse in Hinblick auf die Druckverlustursachen. So zeigt sich, dass der Reibungswiderstand des Gewebes und der Kanalwand vernachlässigbar klein sind. Die kinetischen Verluste aufgrund der Umlenkung für einen Anströmwinkel ungleich  $0^\circ$  liegen circa bei 20 % des Gesamtdruckverlustes. Der restliche Druckverlust, 100 % bei einem Anströmwinkel von  $0^\circ$  und 80 % bei größer  $0^\circ$ , ergibt sich über den Druckwiderstand des Gewebes. Bei der Betrachtung des Druckverlustes der verschiedenen Kassetten unter identischen experimentellen Bedingungen, findet sich zum Zeitpunkt des Abbruchkriteriums ein Faktor von 1,9 zwischen dem kleinsten und größten Wert. Interessanterweise wird nachgewiesen, dass sich die Rangfolge der Module nach Stofftransporteigenschaften und dem Druckverlust unterscheiden. So weist das Modul T16 bei 86 % des höchsten Werts des Stofftransportkoeffizienten, nur 66 % des Druckverlustes auf.

Bei der statistischen Modellierung zeigt sich, dass der Anströmwinkel, der Fadenabstand und der DS einen signifikanten Einfluss auf den Stofftransportkoeffizienten haben. Zudem erbringt diese Arbeit den Nachweis, dass der Anströmwinkel nur einen Einfluss auf den Stofftransportkoeffizienten hat, wenn engmaschigere Gewebe ebenso wie kleinere Abstandshalter bei SSC verwendet werden. Der Anströmwinkel und der Fadenabstand beeinflussen den

Verlauf des Druckverlustbeiwerts als Funktion der Reynolds-Zahl. Die Größenordnung des Druckverlustbeiwerts wird hingegen durch das DS und den Fadenabstand beeinflusst. Durch Kombination des entwickelten statistischen Modells innerhalb der gewählten Grenzen der statistischen Versuchsplanung mit einem physiko-chemischen Ultrafiltrationsmodell, ist ein a priori Moduldesign mit dem Ziel der Optimierung von Modulen mit hängendem Gewebe als Kanaleinbau für hochviskose Stoffsysteme, wie mAb-Lösungen möglich. Mithilfe einer Regression können die Parameter der Sherwood-Korrelation für jedes Modul ermittelt werden, wodurch eine Übertragbarkeit auf andere Feedvolumenströme oder Stoffsysteme möglich wird.

Im Gesamtkontext dieser Arbeit verdeutlichen beide Modellentwicklungen den Nutzen der statistischen und physiko-chemischen Modellierung in der Verfahrens- und im Speziellen der Membrantechnik in den Bereichen Forschung und Entwicklung wie auch im Engineering.



## 7 Zusammenfassung

Die in dieser Arbeit entwickelten Modelle für die Membrantrennverfahren Pervaporation und Ultrafiltration dienen als Ingenieurswerkzeuge in der Prozessoptimierung und -auslegung. Am Beispiel der Pervaporation wird ein ausgearbeitetes physiko-chemisches Modell mit Versuchen im Mini-Plant-Maßstab und Messdaten einer großtechnischen Anlage validiert und der Nachweis der Scale-up-Fähigkeit erbracht. Für Ultrafiltrationskassetten mit schwebenden Gewebeeinbauten erfolgt eine detaillierte Analyse des Stofftransport- und Druckverlustverhaltens, eine statistische Modellierung im Hinblick einer optimierten Modulgeometrie und eine Implementierung des statistischen Modelles in ein physiko-chemisches Modell.

Die Bestimmung der Permeanz und die Validierung des physiko-chemischen Pervaporationsmodelles erfolgt dabei für die Stoffsysteme Ethanol/Wasser und Ethylacetat/Wasser. Der Vergleich zwischen Messdaten einer großtechnischen Anlage mit 200 m<sup>2</sup> Membranfläche und der Simulation durch das Modell, liefert eine mittlere Abweichung von 2 % für die Zusammensetzung im Rezykliertank und verdeutlicht die Scale-up-Fähigkeit des Modells. Des Weiteren zeigt der Vergleich von experimentellen Daten und der Simulation des ternären Gemisches Ethylacetat/Ethanol/Wasser bei azeotroper Gemischzusammensetzung, unter Verwendung der Permeanzdaten der binären Gemische, eine mittlere Abweichung von 0,9 %.

Eine DoE-Studie, welche für diesen Zweck gefertigte Ultrafiltrationskassetten auf Basis eines kommerziell verfügbaren Modules verwendet, liefert den Nachweis des signifikanten Einflusses von DS, Fadenabstand des Gewebes und Anströmwinkel auf Stofftransport und Druckverlust, bei der Aufkonzentrierung von BSA-Lösung. Mithilfe des entwickelten statistischen Modelles können die Einflüsse der genannten Faktoren auf den Stofftransportkoeffizienten und den Druckverlustbeiwert quantifiziert werden. Dabei konnte unter anderem nachgewiesen werden, dass für Kanäle mit hängenden Geweben der Einfluss des Anströmwinkels abhängig vom

Schwebegrad und vom Fadenabstand ist. Die durchgeführte Druckverlustanalyse zeigt, dass der Druckverlust primär vom Druckwiderstand abhängt. Eine Rangliste der Module hinsichtlich Stofftransport unterscheidet sich von einer Einordnung nach dem Druckverlust. Es kann gezeigt werden, dass ein Modul bei 86 % des höchsten Stofftransportkoeffizienten nur 66 % des Druckverlusts aufweist. Die Kopplung des statistischen Modelles mit einem physiko-chemischen Ultrafiltrationsmodell ermöglicht eine sehr gute Beschreibung der experimentellen Daten mit einer Abweichung von 1 bis 6 %.

## 8 Abkürzungsverzeichnis

A	Anionenaustauschermembran
AP	Aspen Properties™
API	active pharmaceutical ingredient
BSA	Bovine Serum Albumin
CA	Celluloseacetat
CIP	Clean-in-Place
CN	Cellulosenitrat
DoE	Design of Experiments
DPF	Distributed Plug-Flow
DS	Verhältnis von Gewebedicke zu Gesamtkanalhöhe (degree of suspension)
DSP	Downstream Processing
ED	Elektrodialyse
F&B	Food & Beverage
GP	Gaspermeation
HD	Hochdruck
HPTFF	High Performance Tangential Flow Filtration
IgG	Immunglobulin G
K	Kationenaustauschermembran
LDM	Lösungs-Diffusions-Modell
LRV	Log. reduction value
mAb	Monoklonaler Antikörper
MF	Mikrofiltration
MWCO	Molecular Weight Cutoff
NF	Nanofiltration
NFF	Normalflussfiltration
NRTL	Non-Random-Two-Liquids
OPM	Osmotic-Pressure-Modell
OSN	Organic Solvent Nanofiltration
PA	Polyamid
PAI	Polyamidimid
PAN	Polyacrylnitril
PBI	Polybenzimidazol
PC	Polycarbonat
PDMS	Polydimethylsiloxan
PE	Polyester
PEI	Polyetherimid
PES	Polyethersulfon
PFM	Pore-flow-Modell
PI	Polyimid
PP	Polypropylen
PPE	Polyphenylenether

PPP	Polyphenylen
PPS	Polyphenylensulfid
PS	Polysulfon
PTFE	Polytetrafluorethylen
PV	Pervaporation
PVA	Polyvinylalkohol
PVDF	Polyvinylidenfluorid
PVTMS	Polyvinyltrimethylsilan
RC	Cellulose, regeneriert
RO	Umkehrosmose
SC	Gewebekanal (screened channel)
SFM	Stagnant-Film-Modell
SIP	Steam-in-Place
SPTFF	Single Pass Tangential Flow Filtration
SSC	Hängendes Gewebe (suspended screened channel)
TFF	Tangentialflussfiltration
TMP	Transmembrandruck
UF	Ultrafiltration
UF TFF	Ultrafiltrationsmembranen Tangentialflussfiltration
USP	Upstream Processing
VAP	Dampf
VP	Dampfpermeation
VLL	Vapor-liquid-liquid
WFI	Wasser für Injektionszwecke

## 9 Symbolverzeichnis

### Symbole:

$a$	Breite	[m]
$A$	Widerstandskoeffizient	[-]
$A_{H_2O}$	Wasserpermeabilitätskonstante	[-]
$\bar{A}$	Querschnittsparameter	[m <sup>2</sup> ]
$A_i$	Permeanzparameter	
$A_m$	Membranfläche	[m <sup>2</sup> ]
$A_p$	Bereich der Frontalprojektion des Fadens	[m <sup>2</sup> ]
$A_{quer}$	Querschnittsfläche	[m <sup>2</sup> ]
$A_\theta$	Querschnittsfläche zwischen zwei Fäden	[m <sup>2</sup> ]
$A_1$ to $A_3$	Parameter osmotischer Druck	
$a_1$ to $a_4$	Sherwood-Parameter	[-]
$B_i$	Permeanzparameter	
$B_{salt}$	Salzpermeabilitätskonstante	[-]
$c$	Konzentration	[g L <sup>-1</sup> ]
$c_d$	Druckverlustbeiwert	[-]
$c_{d, screen}$	Druckverlustbeiwert Gewebe	[-]
$c_g$	Gelkonzentration	[g L <sup>-1</sup> ]
$c_m$	Wandkonzentration	[g L <sup>-1</sup> ]
$\check{c}_p$	Mittlere spezifische Wärmekapazität	[J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
$D$	Diffusionskoeffizient	[m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]
$D_{ax}$	Axialer Dispersionskoeffizient	[m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]
$d$	Durchmesser	[m]
$D_{eff}$	Effektive Diffusionskoeffizient	[m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]
$d_f$	Fadendurchmesser	[m]
$d_h$	Hydraulischer Durchmesser	[m]
$d_p$	Partikeldurchmesser,	[m]
$d_{sus}$	Verhältnis von Gewebedicke zu Gesamtkanalhöhe	[-]
$h$	Höhe	[m]
$\dot{H}$	Enthalpiestrom	[J s <sup>-1</sup> ]
$\tilde{h}$	Spezifische Enthalpie	[J kg <sup>-1</sup> ]
$i$	Komponente	[-]
$J_i$	Permeierender Massenstrom	[kg m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]
$J_j$	Salzpermeatfluss	[kg m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]
$J_V$	Volumetrischer Permeatfluss	[L m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ]
$K_i^L$	Sorptionskoeffizient, flüssig Phase	[-]
$K_i^G$	Gassorptionskoeffizienten	[-]
$K'$	Darcy-Koeffizient	[m <sup>3</sup> s kg <sup>-1</sup> ]

$k_f$	Stoffübergangskoeffizient	[L m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ]
$k_\theta$	Reibungskorrekturfaktor	[-]
$L$	Länge	[m]
$L_{ch}$	Charakteristische Länge	[m]
$L_i$	Proportionalitätsfaktors	[mol s m <sup>-3</sup> ]
$l_m$	Fadenabstand	[m]
$L_p$	Wasserpermeabilität	
$M$	Molare Masse	[g mol <sup>-1</sup> ]
$m$	Membranphase	[-]
$N_f$	Fadenanzahl	[-]
$Nu$	Nußelt-Zahl	[-]
$N_t$	Anzahl der Umlenkungen	[-]
$n$	Druckverlustbeiwertparameter	[-]
$p$	Druck	[bar], [mbar], [Pa]
$P$	Permeabilität	[m]
$p_t^G$	Gaspermeabilität	[-]
$p_F$	Feeddruck	[bar]
$p_p$	Permeatdruck	[bar]
$p_R$	Retentatdruck	[bar]
$Pr$	Prandtl-Zahl	[-]
$p_{i,sat}^0$	Sattdampfdruck der Komponente	[bar]
$Q_i$	Permeanz	[s m <sup>-1</sup> ] PV
$Q_i^0$	Referenzpermeanz	[s m <sup>-1</sup> ] PV
$R$	Gaskonstante	[J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> ]
$\mathbb{R}$	Rückhaltevermögen	[-]
$r$	Fadenradius	[m]
$R_b$	Widerstand laminare Grenzschicht	[m <sup>-1</sup> ]
$R_{DS}$	Hydraulischen Deckschichtwiderstand :	[m <sup>-1</sup> ]
$R_m$	Statischer Membranwiderstand	[m <sup>-1</sup> ]
$R_{gel}$	Widerstand Gelschicht	[m <sup>-1</sup> ]
$R_f$	Fouling-Widerstand	[m <sup>-1</sup> ]
$Re$	Reynolds-Zahl	[-]
$S$	Oberfläche	[m <sup>2</sup> ]
$Sc$	Schmidt-Zahl	[-]
$Sh$	Sherwood-Zahl	[-]
$S_{V,sp}$	Spezifische Fläche des Gewebes	[m <sup>2</sup> m <sup>-3</sup> ]
$T$	Temperatur	[K]
$T_0$	Raumtemperatur	[K]
$u$	Geschwindigkeit	[m s <sup>-1</sup> ]
$u_{eff}$	Interstitielle Geschwindigkeit	[m s <sup>-1</sup> ]
$V$	Volumen	[m <sup>3</sup> ]

$\dot{V}$	Volumenstrom	[m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> ]
$v_i$	Molares Volumen	[m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]
$w$	Breite	[m]
$w_i$	Massenanteil	[-]
$x$	Raumkoordinate	[-]
$x_i$	Stoffmengenanteil	[-]
$\alpha$	Anströmwinkel	[°]
$\alpha_{i,j}$	Selektivität	[-]
$\alpha_{tr}$	Wärmeübergangskoeffizient	[W m <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup> ]
$\gamma_i$	Aktivitätskoeffizienten der Komponente $i$	[-]
$\Delta p$	Druckverlustrdifferenz	[bar]
$\Delta p_{TM}$	Transmembrandruck	[bar]
$\Delta \pi$	Differenz osmotischer Druck	[bar]
$\delta$	Membrandicke	[m]
$\delta_{lam}$	Laminare Grenzschichtdicke	[m]
$\varepsilon$	Porosität	[-]
$\lambda$	Wärmeleitkoeffizient	[W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
$\eta$	Dynamische Viskosität	[mPa s]
$\eta_p$	Permeatviskosität	[mPa s]
$\mu_i$	Chemisches Potential	[J/mol]
$\mu_i^0$	Chemische Standardpotential	[J/mol]
$\pi_m$	Osmotischer Druck Membranoberfläche	[bar]
$\rho$	Dichte	[g cm <sup>-3</sup> ]
$\tau_w$	Wandschubspannung	[kg m <sup>-1</sup> s <sup>-2</sup> ]
$z$	Raumkoordinate	[-]

**Indizes:**

0	Standard oder Membranoberfläche Feedseite
$b$	Bulk
$conv$	Konvektion
$disp$	Dispersion
$f$	Feed
$G$	gasförmig
$i$	Komponente
$j$	Komponente
$L$	flüssig
$lim$	Grenz-
$m$	Membran
$p$	Membran
$r$	Retentat
$TM$	Transmembran

<i>total</i>	Gesamt(-)
<i>tr</i>	Stoffübergang
$\delta$	Membranoberfläche Permeatseite



## 10 Literaturverzeichnis

- Ahmad, A. L.; Lau, K. K.; Abu Bakar, M. Z. (2005): Impact of different spacer filament geometries on concentration polarization control in narrow membrane channel. In: *Journal of Membrane Science* 262 (1-2), S. 138–152. DOI: 10.1016/j.memsci.2005.06.056.
- Aimar, Pierre; Field, Robert W. (1992): Limiting flux in membrane separations: A model based on the viscosity dependency of the mass transfer coefficient. In: *Chemical Engineering Science* 47 (3), S. 579–586. DOI: 10.1016/0009-2509(92)80008-Z.
- Bacchin, P.; Aimar, Pierre; Field, Robert W. (2006): Critical and sustainable fluxes. Theory, experiments and applications. In: *Journal of Membrane Science* 281 (1-2), S. 42–69. DOI: 10.1016/j.memsci.2006.04.014.
- Baker, Richard W. (2012): *Membrane Technology and Applications*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd.
- Baker, Richard W.; Wijmans, J. G.; Athayde, A. L.; Daniels, R.; Ly, J. H.; Le, M. (1997): The effect of concentration polarization on the separation of volatile organic compounds from water by pervaporation. In: *Journal of Membrane Science* 137 (1-2), S. 159–172. DOI: 10.1016/S0376-7388(97)00189-0.
- Belfort, Georges; Davis, Robert H.; Zydney, Andrew L. (1994): The behavior of suspensions and macromolecular solutions in crossflow microfiltration. In: *Journal of Membrane Science* 96 (1), S. 1–58. DOI: 10.1016/0376-7388(94)00119-7.
- Belfort, Georges; Nagata, N. (1985): Fluid mechanics and cross-flow filtration. Some thoughts. In: *Desalination* 53 (1), S. 57–79. DOI: 10.1016/0011-9164(85)85052-9.
- Binabaji, Elaheh; Ma, Junfen; Rao, Suma; Zydney, Andrew L. (2016): Ultrafiltration of highly concentrated antibody solutions: Experiments and modeling for the effects of module and buffer conditions. In: *Biotechnology progress* 32 (3), S. 692–701. DOI: 10.1002/btpr.2252.
- Binabaji, Elaheh; Ma, Junfen; Zydney, Andrew L. (2015): Intermolecular Interactions and the Viscosity of Highly Concentrated Monoclonal Antibody Solutions. In: *Pharmaceutical research* 32 (9), S. 3102–3109. DOI: 10.1007/s11095-015-1690-6.
- Bixler, Harris J.; Nelsen, Lite M.; Bluemle, Lewis W., JR. (1968): THE DEVELOPMENT OF A DIAFILTRATION SYSTEM FOR BLOOD PURIFICATION. In: *ASAIO Journal* 14 (1), S. 99–108.
- Blatt, W. F.; Dravid, A.; Michaels, A. S.; Nelsen, L. (1970): Solute Polarization and Cake Formation in Membrane Ultrafiltration: Causes, Consequences, and Control Techniques. In: J. E. Flinn (Hg.): *Membrane Science and Technology*. Industrial, Biological, and Waste Treatment Processes. New York: Plenum Press, S. 47–97.

Bowen, W. R.; Jenner, F. (1995): THEORETICAL DESCRIPTIONS OF MEMBRANE FILTRATION OF COLLOIDS AND FINE PARTICLES: AN ASSESSMENT AND REVIEW. In: *Advances in Colloid and Interface Science* 56, S. 141–200.

Brüschke, H. E. A. (2006): State-of-the-Art of Pervaporation Processes in the Chemical Industry. In: Suzana Pereira Nunes und Peinemann Klaus-Victor (Hg.): *Membrane Technology in the Chemical Industry*. 2. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, S. 151–202.

Carman, Philip C. (1937): Fluid flow through granular beds. In: *Transactions, Institution of Chemical Engineers, London* 15, S. 150–166.

Casey, Catherine; Gallos, Tina; Alekseev, Yana; Ayturk, Engin; Pearl, Steven (2011): Protein concentration with single-pass tangential flow filtration (SPTFF). In: *Fuel and Energy Abstracts* 384. DOI: 10.1016/j.memsci.2011.09.004.

Chapman, Peter D.; Oliveira, Teresa; Livingston, Andrew G.; Li, K. (2008): Membranes for the dehydration of solvents by pervaporation. In: *Journal of Membrane Science* 318 (1–2), S. 5–37. DOI: 10.1016/j.memsci.2008.02.061.

Charcosset, C. (2012): *Membrane Processes in Biotechnology and Pharmaceuticals*. Oxford: Elsevier Verlag.

Cheryan, M. (1998): *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*. Basel, Switzerland: Technomic Publishing AG.

Cheryan, Munir; Alvarez, Jose R. (1995): Chapter 9 Food and beverage industry applications. In: Richard D. Noble und S. Alexander Stern (Hg.): *Membrane Science and Technology: Membrane Separations Technology*, Bd. 2: Elsevier, S. 415–465.

Da Costa, A. R.; Fane, A. G.; Fell, C.J.D.; Franken, A.C.M. (1991): Optimal channel spacer design for ultrafiltration. In: *Journal of Membrane Science* 62 (3), S. 275–291. DOI: 10.1016/0376-7388(91)80043-6.

Da Costa, A. R.; Fane, A. G.; Wiley, D. E. (1993): Ultrafiltration of whey protein solutions in spacer-filled flat channels. In: *Journal of Membrane Science* 76 (2), S. 245–254. DOI: 10.1016/0376-7388(93)85221-H.

Da Costa, A. R.; Fane, A. G.; Wiley, D. E. (1994): Spacer characterization and pressure drop modelling in spacer-filled channels for ultrafiltration. In: *Journal of Membrane Science* 87 (1), S. 79–98. DOI: 10.1016/0376-7388(93)E0076-P.

Darcy, H. (1856): *Les fontaines publiques de la ville de Dijon*.

Deissler, R. (1961): Analysis of turbulent heat transfer, mass transfer and friction in smooth tubes at high Prandtl and Schmidt numbers. In: J. P. Hartnett (Hg.): *Recent advances in heat and mass transfer*: McGraw-Hill.

Del Pozo Gómez, M. T.; Carreira, P. Ruiz; Repke, J.-U.; Klein, A.; Brinkmann, Torsten; Wozny, G. (2008): Study of a novel heat integrated hybrid pervaporation distillation process: Simulation and experiments. In: 18th European Symposium on Computer Aided Process Engineering, Bd. 25: Elsevier (Computer Aided Chemical Engineering), S. 73–78.

Dennis, John E.; Gay, David M.; Welsch, Roy E. (1981): An Adaptive Nonlinear Least-Squares Algorithm. In: *ACM Trans. Math. Softw.* 7 (3), S. 348–368. DOI: 10.1145/355958.355965.

Dizon-Maspat, Jemelle; Bourret, Justin; D'Agostini, Anna; Li, Feng (2012): Single pass tangential flow filtration to debottleneck downstream processing for therapeutic antibody production. In: *Biotechnology and bioengineering* 109 (4), S. 962–970. DOI: 10.1002/bit.24377.

Drioli, Enrico; Romano, Maria (2001): Progress and New Perspectives on Integrated Membrane Operations for Sustainable Industrial Growth. Industrial & Engineering Chemistry Research. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (5), S. 1277–1300. DOI: 10.1021/ie0006209.

Egli, Stefan (1989): Entwicklung und Charakterisierung von Composite-Membranen für die Nano- und Ultrafiltration. Dissertation. ETH Zürich, Zürich.

Fárvková, Jana (1991): The pressure drop in membrane module with spacers. In: *Journal of Membrane Science* 64 (1), S. 103–111. DOI: 10.1016/0376-7388(91)80081-G.

Fick, Adolf (2006): Ueber Diffusion. In: *Ann. Phys.* 170 (1), S. 59–86. DOI: 10.1002/andp.18551700105.

Fischer, Eberhard (1987): Untersuchungen beim Trennprozess bei der Querstromfiltration. Dissertation. Düsseldorf: VDI Fortschrittsbericht: Reihe 3: Verfahrenstechnik.

Fischer, Eberhard; Raasch, Jürgen (1984): Querstromfiltration. In: *Chemie Ingenieur Technik* 56 (8), S. 573–578. DOI: 10.1002/cite.330560802.

Fritzmann, C.; Löwenberg, J.; Wintgens, T.; Melin, T. (2007): State-of-the-art of reverse osmosis desalination. In: *Desalination* 216 (1-3), S. 1–76. DOI: 10.1016/j.desal.2006.12.009.

Fritzmann, Clemens; Wiese, Martin; Melin, Thomas; Wessling, Matthias (2014): Helically microstructured spacers improve mass transfer and fractionation selectivity in ultrafiltration. In: *Journal of Membrane Science* 463, S. 41–48. DOI: 10.1016/j.memsci.2014.03.059.

Gekas, Vassilis; Hallström, Bengt (1987): Mass transfer in the membrane concentration polarization layer under turbulent cross flow. In: *Journal of Membrane Science* 30 (2), S. 153–170. DOI: 10.1016/S0376-7388(00)81349-6.

Gernedel, Christoph; Kessler, Henz Gerhard (1981): Über die Ultrafiltration und die den Widerstand der Ablagerungsschicht beeinflussenden Faktoren. In: *Chemie Ingenieur Technik* 53 (3), S. 192. DOI: 10.1002/cite.330530309.

Gill, William N.; Wiley, Diane E.; Fell, Christopher J. D.; Fane, Anthony G. (1988): Effect of viscosity on concentration polarization in ultrafiltration. In: *AIChE J.* 34 (9), S. 1563–1567. DOI: 10.1002/aic.690340919.

Goedecke, Ralf (Hg.) (2006): Fluidverfahrenstechnik. Geschichte, Methodik, Praxis, Technik. Weinheim, Chichester: Wiley-VCH Verlag GmbH; John Wiley & Sons, Limited [Distributor].

Goldsmith, R. L. (1971): Macromolecular Ultrafiltration with Microporous Membranes. In: *Ind. Eng. Chem. Fund.* 10 (1), S. 113–120. DOI: 10.1021/i160037a019.

Gröber, H.; Erk, S. (1961): Fundamentals of Heat Transfer: McGraw-Hill (McGraw-Hill series in mechanical engineering).

Grote, F.; Fröhlich, Holger; Strube, J. (2012): Integration of Reverse-Osmosis Unit Operations in Biotechnology Process Design. In: *Chem. Eng. Technol.* 35 (1), S. 191–197. DOI: 10.1002/ceat.201100182.

Guillen, Greg; Hoek, Eric M.V. (2009): Modeling the impacts of feed spacer geometry on reverse osmosis and nanofiltration processes. In: *Chemical Engineering Journal* 149 (1–3), S. 221–231. DOI: 10.1016/j.cej.2008.10.030.

Haaksman, Viktor A.; Siddiqui, Amber; Schellenberg, Carsten; Kidwell, James; Vrouwenvelder, Johannes S.; Picioreanu, Cristian (2017): Characterization of feed channel spacer performance using geometries obtained by X-ray computed tomography. In: *Journal of Membrane Science* 522, S. 124–139. DOI: 10.1016/j.memsci.2016.09.005.

Heintz, A.; Stephan, W. (1994a): A generalized solution—diffusion model of the pervaporation process through composite membranes Part I. Prediction of mixture solubilities in the dense active layer using the UNIQUAC model. In: *Journal of Membrane Science* 89 (1-2), S. 143–151. DOI: 10.1016/0376-7388(93)E0222-6.

Heintz, A.; Stephan, W. (1994b): A generalized solution—diffusion model of the pervaporation process through composite membranes Part II. Concentration polarization, coupled diffusion and the influence of the porous support layer. In: *Journal of Membrane Science* 89 (1-2), S. 153–169. DOI: 10.1016/0376-7388(93)E0223-7.

Helling, Alexander; Kubicka, Alexander; Schaap, Iwan A.T.; Polakovic, Milan; Hansmann, Björn; Thiess, Holger et al. (2017): Passage of soft pathogens through microfiltration membranes scales with transmembrane pressure. In: *Journal of Membrane Science* 522, S. 292–302. DOI: 10.1016/j.memsci.2016.08.016.

- Hessel, Volker; Gürsel, Iris Vural; Wang, Qi; Noël, Timothy; Lang, Jürgen (2012): Potenzialanalyse von Milli- und Mikroprozessestechniken für die Verkürzung von Prozessentwicklungszeiten – Chemie und Prozessdesign als Intensivierungsfelder. Potential Analysis of Smart Flow Processing and Micro Process Technology for Fastening Process Development – Use of Chemistry and Process Design as Intensification Fields. In: *Chemie Ingenieur Technik* 84 (5), S. 660–684. DOI: 10.1002/cite.201200007.
- Huang, Yu; Baker, Richard W.; Vane, Leland M. (2010): Low-Energy Distillation-Membrane Separation Process. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (8), S. 3760–3768. DOI: 10.1021/ie901545r.
- Hung, Jessica J.; Borwankar, Ameya U.; Dear, Barton J.; Truskett, Thomas M.; Johnston, Keith P. (2016): High concentration tangential flow ultrafiltration of stable monoclonal antibody solutions with low viscosities. In: *Journal of Membrane Science* 508, S. 113–126. DOI: 10.1016/j.memsci.2016.02.031.
- Jonsson, G. (1984): Boundary layer phenomena during ultrafiltration of dextran and whey protein solutions. In: *Desalination* 51 (1), S. 61–77. DOI: 10.1016/0011-9164(84)85053-5.
- Kataoka, Takehiko; Tsuru, Toshinori; Nakao, Shin-ichi; Kimura, Shoji (1991): Permeation equations developed for prediction of membrane performance in pervaporation, vapor permeation and reverse osmosis based on the solution-diffusion model. In: *J. Chem. Eng. Japan / JCEJ* 24 (3), S. 326–333. DOI: 10.1252/jcej.24.326.
- Katchalsky, A.; Kedem, O. (1962): Thermodynamics of Flow Processes in Biological Systems. In: *Biophysical Journal* 2 (2), S. 53–78. DOI: 10.1016/S0006-3495(62)86948-3.
- Knutsen, Jeffrey S.; Davis, Robert H. (2006): Deposition of foulant particles during tangential flow filtration. In: *Journal of Membrane Science* 271 (1-2), S. 101–113. DOI: 10.1016/j.memsci.2005.06.060.
- Koch, Katharina; Górak, Andrzej (2014): Pervaporation of binary and ternary mixtures of acetone, isopropyl alcohol and water using polymeric membranes: Experimental characterisation and modelling. In: *Chemical Engineering Science* 115, S. 95–114. DOI: 10.1016/j.ces.2014.02.009.
- Koch, Katharina; Sudhoff, Daniel; Kreiß, Stefan; Górak, Andrzej; Kreis, Peter (2013): Optimisation-based design method for membrane-assisted separation processes. In: *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 67, S. 2–15. DOI: 10.1016/j.cep.2012.09.013.
- Koutsou, C. P.; Yiantios, S. G.; Karabelas, A. J. (2009): A numerical and experimental study of mass transfer in spacer-filled channels. Effects of spacer geometrical characteristics and Schmidt number. In: *Journal of Membrane Science* 326 (1), S. 234–251. DOI: 10.1016/j.memsci.2008.10.007.

Kozeny, Josef (1927): Über kapillare Leitung des Wassers im Boden. In: *Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien*.

Kozinski, A. A.; Lightfoot, E. N. (1972): Protein ultrafiltration: A general example of boundary layer filtration. In: *AIChE J.* 18 (5), S. 1030–1040. DOI: 10.1002/aic.690180523.

Kreis, Peter; Górak, Andrzej (2006): Process Analysis of Hybrid Separation Processes. In: *Chemical Engineering Research and Design* 84 (7), S. 595–600. DOI: 10.1205/cherd.05211.

Krishna, Rajamani (2014): The Maxwell–Stefan description of mixture diffusion in nanoporous crystalline materials. In: *Microporous and Mesoporous Materials* 185, S. 30–50. DOI: 10.1016/j.micromeso.2013.10.026.

Levenspiel, Octave (1999): Chemical reaction engineering. 3rd ed. New York: Wiley.

Leveque, M. A. (1928): Les Lois de la Transmission de Chaleur par Convection. In: *Annals de Mines* 13, S. 201–299.

Levy, Peter F.; Earle, Randolph S. (1994): The effect of channel height and channel spacers on flux and energy requirements in crossflow filtration. In: *Journal of Membrane Science* 91 (1), S. 135–143. DOI: 10.1016/0376-7388(94)00034-4.

Li, F.; Meindersma, W.; Haan, A. B. de; Reith, T. (2002): Optimization of commercial net spacers in spiral wound membrane modules. In: *Journal of Membrane Science* 208 (1-2), S. 289–302. DOI: 10.1016/S0376-7388(02)00307-1.

Li, F.; Meindersma, W.; Haan, A. B. de; Reith, T. (2004): Experimental validation of CFD mass transfer simulations in flat channels with non-woven net spacers. In: *Journal of Membrane Science* 232 (1-2), S. 19–30. DOI: 10.1016/j.memsci.2003.11.015.

Li, F.; Meindersma, W.; Haan, A. B. de; Reith, T. (2005): Novel spacers for mass transfer enhancement in membrane separations. In: *Journal of Membrane Science* 253 (1-2), S. 1–12. DOI: 10.1016/j.memsci.2004.12.019.

Lipnizki, Frank (2010): Membrane process opportunities and challenges in the bioethanol industry. In: *Desalination* 250 (3), S. 1067–1069. DOI: 10.1016/j.desal.2009.09.109.

Lipnizki, Frank; Field, Robert W. (1999): Simulation and Process Design of Pervaporation Plate-and-Frame Modules to Recover Organic Compounds from Waste Water. In: *Chemical Engineering Research and Design* 77 (3), S. 231–240. DOI: 10.1205/026387699526142.

Lipnizki, Frank; Hausmanns, Stephan; Ten, Po-Kiong; Field, Robert W.; Laufenberg, Günther (1999): Organophilic pervaporation: prospects and performance. In: *Chemical Engineering Journal* 73 (2), S. 113–129. DOI: 10.1016/S1385-8947(99)00024-8.

- Lipnizki, Frank; Olsson, J.; Trägårdh, G. (2002): Scale-up of pervaporation for the recovery of natural aroma compounds in the food industry. Part 1: simulation and performance. In: *Journal of Food Engineering* 54 (3), S. 183–195. DOI: 10.1016/S0260-8774(01)00200-X.
- Lipnizki, J.; Casani, S.; Jonsson, G. (2005): Optimisation of ultrafiltration of a highly viscous protein solution using spiral-wound modules. In: *Desalination* 180 (1-3), S. 15–24. DOI: 10.1016/j.desal.2004.12.027.
- Loeb, Sidney; Sourirajan, Sriniva (1964): High flow porous membranes for separation of water from saline solutions. Angemeldet durch University of California am 1964. Veröffentlichungsnr: US Patent 3133137A.
- Lonsdale, H. K.; Merten, U.; Riley, R. L. (1965): Transport properties of cellulose acetate osmotic membranes. In: *Journal of Applied Polymer Science* 9 (4), S. 1341–1362. DOI: 10.1002/app.1965.070090413.
- Lutz, Herb; Arias, Joshua; Zou, Yu (2017): High concentration biotherapeutic formulation and ultrafiltration. Part 1 pressure limits. In: *Biotechnology progress* 33 (1), S. 113–124. DOI: 10.1002/btpr.2334.
- Marchetti, Patrizia; Jimenez Solomon, Maria F.; Szekely, Gyorgy; Livingston, Andrew G. (2014): Molecular Separation with Organic Solvent Nanofiltration. A Critical Review. In: *Chemical Reviews* 114 (21), S. 10735–10806. DOI: 10.1021/cr500006j.
- Maxwell, James Clerk (1867): IV. On the dynamical theory of gases. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 157, S. 49–88. DOI: 10.1098/rstl.1867.0004.
- Meares, P.; Craig, J. B.; Webster, J.; Sherwood, J. N.; Chadwick, A. V.; Muir, W. M.; Swinton, F. L. (1971): Diffusion Processes (2).
- Meireles, Martine; Aimar, Pierre; Sanchez, Victor (1991): Albumin denaturation during ultrafiltration: Effects of operating conditions and consequences on membrane fouling. In: *Biotechnol. Bioeng.* 38 (5), S. 528–534. DOI: 10.1002/bit.260380511.
- Melin, Thomas; Rautenbach, R. (2007): Membranverfahren. Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung. 3., aktualisierte und erw. Aufl. Berlin, New York: Springer (Chemische Technik/Verfahrenstechnik).
- Michaels, A. S. (1968): NEW SEPARATION TECHNIQUE FOR CPI. In: *CHEMICAL ENGINEERING PROGRESS* 64 (12), 31–43.
- Monkos, K. (1996): Viscosity of bovine serum albumin aqueous solutions as a function of temperature and concentration. In: *International Journal of Biological Macromolecules* 18 (1-2), S. 61–68. DOI: 10.1016/0141-8130(95)01057-2.
- Mulder, M. (1996): Basic Principles of Membrane Technology. 2. Aufl. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.

Nakao, Shin-ichi; Kimura, Shoji (1981): ANALYSIS OF SOLUTES REJECTION IN ULTRAFILTRATION. In: *J. Chem. Eng. Japan / JCEJ* 14 (1), S. 32–37. DOI: 10.1252/jcej.14.32.

Nakao, Shin-ichi; Kimura, Shoji (1982): MODELS OF MEMBRANE TRANSPORT PHENOMENA AND THEIR APPLICATIONS FOR ULTRAFILTRATION DATA. In: *J. Chem. Eng. Japan / JCEJ* 15 (3), S. 200–205. DOI: 10.1252/jcej.15.200.

Ng, Paul; Lundblad, John; Mitra, Gautam (1976): Optimization of Solute Separation by Diafiltration. In: *Separation Science* 11 (5), S. 499–502. DOI: 10.1080/01496397608085339.

Paul, D. R. (1974): Diffusive Transport in Swollen Polymer Membranes. In: Harold B. Hopfenberg (Hg.): *Permeability of Plastic Films and Coatings: To Gases, Vapors, and Liquids*. Boston, MA: Springer US, S. 35–48.

Paul, D. R. (1976): The Solution-Diffusion Model for Swollen Membranes. In: *Separation and Purification Methods* 5 (1), S. 33–50. DOI: 10.1080/03602547608066047.

Paul, D. R.; Ebra-Lima, O. M. (1970): Pressure-induced diffusion of organic liquids through highly swollen polymer membranes. In: *Journal of Applied Polymer Science* 14 (9), S. 2201–2224. DOI: 10.1002/app.1970.070140903.

Paul, D. R.; Paciotti, J. D. (1975): Driving force for hydraulic and pervaporative transport in homogeneous membranes. In: *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* 13 (6), S. 1201–1214. DOI: 10.1002/pol.1975.180130612.

Paul, D. R.; Paciotti, J. D.; Ebra-Lima, O. M. (1975): Hydraulic permeation of liquids through swollen polymeric networks. II. Liquid mixtures. In: *Journal of Applied Polymer Science* 19 (7), S. 1837–1845. DOI: 10.1002/app.1975.070190706.

Paul, D.R (2004): Reformulation of the solution-diffusion theory of reverse osmosis. In: *Journal of Membrane Science* 241 (2), S. 371–386. DOI: 10.1016/j.memsci.2004.05.026.

Prausnitz, J. M.; Lichtenthaler, R. N.; Azevedo, E. G. de (1986): *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*: Prentice-Hall (Prentice-Hall international series in the physical and chemical engineering sciences).

Probst, Ronald F.; Leung, Woon-Fong.; Alliance, Yaghoub. (1979): Determination of diffusivity and gel concentration in macromolecular solutions by ultrafiltration. In: *J. Phys. Chem.* 83 (9), S. 1228–1232. DOI: 10.1021/j100472a024.

Ranade, Vivek V.; Kumar, Ashwani (2006): Fluid dynamics of spacer filled rectangular and curvilinear channels. In: *Journal of Membrane Science* 271 (1-2), S. 1–15. DOI: 10.1016/j.memsci.2005.07.013.

Rautenbach, Robert; Albrecht, Rainer (1982): Die Trennung engsiedender und azeotroper Gemische durch Pervaporation. In: *Chemie Ingenieur Technik* 54 (3), S. 260–261. DOI: 10.1002/cite.330540316.



- Renon, Henri; Prausnitz, J. M. (1969): Estimation of Parameters for the NRTL Equation for Excess Gibbs Energies of Strongly Nonideal Liquid Mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*. In: *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 8 (3), S. 413–419. DOI: 10.1021/i260031a019.
- Ripperger, Siegfried (1993): Berechnungsansätze zur Crossflow-Filtration. In: *Chemie Ingenieur Technik* 65 (5), S. 533–540. DOI: 10.1002/cite.330650506.
- Rosenbaum, S. (1968): Effect of Pressure on Solvent Permeation. In: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Lett.* 6, S. 307.
- Rosenbaum, S.; Cotton, O. (1969): Steady-state distribution of water in cellulose acetate membrane. In: *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry* 7 (1), S. 101–109. DOI: 10.1002/pol.1969.150070110.
- Rosenbaum, S.; Skiens, W. E. (1968): Concentration and Pressure Dependence of Rate of Membrane Permeation. In: *J. Appl. Polym. Sci.* 12, S. 2169.
- Saeed, A. (2012): Effect of feed channel spacer geometry on hydrodynamics and mass transport in membrane modules.
- Schiffmann, P. (2014): Three step modelling approach for the simulation of industrial scale pervaporation modules. Dissertation. Technische Universität Bergakademie Freiberg, Freiberg.
- Schiffmann, Patrick; Repke, Jens-Uwe (2011): Design of pervaporation modules based on computational process modelling. In: 21st European Symposium on Computer Aided Process Engineering, Bd. 29: Elsevier (Computer Aided Chemical Engineering), S. 397–401.
- Schock, G.; Miquel, A. (1987): Mass transfer and pressure loss in spiral wound modules. In: *Desalination* 64, S. 339–352. DOI: 10.1016/0011-9164(87)90107-X.
- Schock, Günter (1985): Mikrofiltration an überströmten Membranen.
- Schwinge, J.; Neal, P. R.; Wiley, D. E.; Fletcher, D. F.; Fane, A. G. (2004a): Spiral wound modules and spacers. In: *Journal of Membrane Science* 242 (1-2), S. 129–153. DOI: 10.1016/j.memsci.2003.09.031.
- Schwinge, J.; Wiley, D. E.; Fane, A. G. (2004b): Novel spacer design improves observed flux. In: *Journal of Membrane Science* 229 (1-2), S. 53–61. DOI: 10.1016/j.memsci.2003.09.015.
- Shakaib, M.; Hasani, S.M.F.; Mahmood, M. (2009): CFD modeling for flow and mass transfer in spacer-obstructed membrane feed channels. In: *Journal of Membrane Science* 326 (2), S. 270–284. DOI: 10.1016/j.memsci.2008.09.052.
- Shen, Joseph J. S.; Probstein, Ronald F. (1977): On the Prediction of Limiting Flux in Laminar Ultrafiltration of Macromolecular Solutions. In: *Ind. Eng. Chem. Fund.* 16 (4), S. 459–465. DOI: 10.1021/i160064a011.

- Shen, Joseph J. S.; Probst, Ronald F. (1979): Turbulence Promotion and Hydrodynamic Optimization in an Ultrafiltration Process. In: *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 18 (3), S. 547–554. DOI: 10.1021/i260071a033.
- Sherwood, T. K.; Brian, P. L. T.; Fisher, R. E.; Dresner, Lawrence (1965): Salt Concentration at Phase Boundaries in Desalination by Reverse Osmosis. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*. In: *Ind. Eng. Chem. Fund.* 4 (2), S. 113–118. DOI: 10.1021/i160014a001.
- Sherwood, T. K.; Pigford, R. L.; Wilke, C. R. (1975): Mass transfer: McGraw-Hill (McGraw-Hill chemical engineering series).
- Shire, Steven; Gombotz, Wayne; Bechtold-Peters, Karoline; Andya, James (2010): Current Trends in Monoclonal Antibody Development and Manufacturing.
- Shrivastava, Abhishek; Kumar, Satish; Cussler, E. L. (2008): Predicting the effect of membrane spacers on mass transfer. In: *Journal of Membrane Science* 323 (2), S. 247–256. DOI: 10.1016/j.memsci.2008.05.060.
- Sieder, E. N.; Tate, G. E. (1936): Heat Transfer and Pressure Drop of Liquids in Tubes. In: *Ind. Eng. Chem.* 28 (12), S. 1429–1435. DOI: 10.1021/ie50324a027.
- Stefan, J. (1871): Über das Gleichgewicht und Bewegung, insbesondere die Diffusion von Gemischen. In: *Sitzungsber. Kaiserlichen Akad. Wiss. Wien* 63, S. 63.
- Stichlmair, Johann G.; Fair, James R. (1998): Distillation: Principles and Practices. New York: WILEY-VCH Verlag.
- Strathmann, H. (2001): Membrane separation processes: Current relevance and future opportunities. In: *AIChE J.* 47 (5), S. 1077–1087. DOI: 10.1002/aic.690470514.
- Taylor, R.; Krishna, R. (1993): Multicomponent mass transfer. New York: Wiley (Wiley series in chemical engineering).
- Thakur, R. K.; Vial, Ch.; Nigam, K.D.P.; Nauman, E. B.; Djelveh, G. (2003): Static Mixers in the Process Industries—A Review. In: *Reaction Engineering: Microstructured Reactors* 81 (7), S. 787–826. DOI: 10.1205/026387603322302968.
- Thiess, Holger; Leuthold, Martin; Grummert, Ulrich; Strube, Jochen (2017): Module design for ultrafiltration in biotechnology. Hydraulic analysis and statistical modeling. In: *Journal of Membrane Science* 540, S. 440–453. DOI: 10.1016/j.memsci.2017.06.038.
- Thiess, Holger; Schmidt, Axel; Strube, Jochen (2018): Development of a Scale-up Tool for Pervaporation Processes. In: *Membranes* 8 (1). DOI: 10.3390/membranes8010004.
- Tyn, M. T.; Gusek, T. W. (1990): Prediction of diffusion coefficients of proteins. In: *Biotechnology and bioengineering* 35 (4), S. 327–338. DOI: 10.1002/bit.260350402.

- Vallieres, Cécile; Favre, Eric (2004): Vacuum versus sweeping gas operation for binary mixtures separation by dense membrane processes. In: *Journal of Membrane Science* 244 (1–2), S. 17–23. DOI: 10.1016/j.memsci.2004.04.023.
- van den Berg, G. B.; Rácz, I. G.; Smolders, C. A. (1989): Mass transfer coefficients in cross-flow ultrafiltration. In: *Journal of Membrane Science* 47 (1-2), S. 25–51. DOI: 10.1016/S0376-7388(00)80858-3.
- van den Berg, G. B.; Smolders, C. A. (1989): The boundary-layer resistance model for unstirred ultrafiltration. A new approach. In: *Journal of Membrane Science* 40 (2), S. 149–172. DOI: 10.1016/0376-7388(89)89002-7.
- van den Berg, G. B.; Smolders, C. A. (1990): Flux decline in ultrafiltration processes. In: *Desalination* 77, S. 101–133. DOI: 10.1016/0011-9164(90)85023-4.
- van Reis, Robert; Gadam, Shishir; Frautschy, Leah N.; Orlando, Scott; Goodrich, Elizabeth M.; Saksena, Skand et al. (1997): High performance tangential flow filtration. In: *Biotechnol. Bioeng.* 56 (1), S. 71–82. DOI: 10.1002/(SICI)1097-0290(19971005)56:1<71::AID-BIT8>3.0.CO;2-S.
- van Reis, Robert; Zydney, Andrew (2001): Membrane separations in biotechnology. In: *Current Opinion in Biotechnology* 12 (2), S. 208–211. DOI: 10.1016/S0958-1669(00)00201-9.
- van Reis, Robert; Zydney, Andrew (2007): Bioprocess membrane technology. In: *Journal of Membrane Science* 297 (1–2), S. 16–50. DOI: 10.1016/j.memsci.2007.02.045.
- VDI (Hg.) (2013): VDI-Wärmeatlas. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg (VDI Buch).
- Vilker, Vincent L.; Colton, Clark K.; Smith, Kenneth A.; Green, Donald L. (1984): The osmotic pressure of concentrated protein and lipoprotein solutions and its significance to ultrafiltration. In: *Journal of Membrane Science* 20 (1), S. 63–77. DOI: 10.1016/S0376-7388(00)80723-1.
- Waldburger, Raoul Michael (1993): Kombination von Veresterung und Pervaporation in einem kontinuierlichen Membranreaktor. Dissertation. ETH Zürich, Zürich.
- Wang, W. K. (2001): Membrane Separations in Biotechnology, Second Edition: Taylor & Francis (Biotechnology and Bioprocessing).
- Wesselingh, J. A.; Krishna, R. (2006): Mass Transfer in Multicomponent Mixtures. Delft: VSSD.
- Wijmans, J. G. (2003): Process performance = membrane properties + operating conditions. In: *Journal of Membrane Science* 220 (1-2), S. 1–3. DOI: 10.1016/S0376-7388(03)00221-7.

- Wijmans, J. G.; Athayde, A. L.; Daniels, R.; Ly, J. H.; Kamaruddin, H. D.; Pinnau, I. (1996): The role of boundary layers in the removal of volatile organic compounds from water by pervaporation. In: *Journal of Membrane Science* 109 (1), S. 135–146. DOI: 10.1016/0376-7388(95)00194-8.
- Wijmans, J. G.; Baker, Richard W. (1993): A simple predictive treatment of the permeation process in pervaporation\*. In: *Journal of Membrane Science* 79 (1), S. 101–113. DOI: 10.1016/0376-7388(93)85021-N.
- Wijmans, J. G.; Baker, Richard W. (1995): The solution-diffusion model: a review. In: *Journal of Membrane Science* 107 (1–2), S. 1–21. DOI: 10.1016/0376-7388(95)00102-I.
- Wijmans, J. G.; Nakao, S.; Smolders, C. A. (1984): FLUX LIMITATION IN ULTRAFILTRATION: OSMOTIC PRESSURE MODEL AND GEL LAYER MODEL. In: *Journal of Membrane Science* 20 (1), S. 115–124. DOI: 10.1016/S0376-7388(00)81327-7.
- Wijmans, J. G.; Nakao, S.; van den Berg, J.W.A.; Troelstra, F. R.; Smolders, C. A. (1985): Hydrodynamic resistance of concentration polarization boundary layers in ultrafiltration. In: *Journal of Membrane Science* 22 (1), S. 117–135. DOI: 10.1016/S0376-7388(00)80534-7.
- Wijmans, Johannes G.; Baker, Richard W. (2006): The Solution–Diffusion Model: A Unified Approach to Membrane Permeation. 5. In: Yuri Yampolskii, Ingo Pinnau und Benny D. Freeman (Hg.): *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*: Wiley-Blackwell, S. 159–189.
- Yasuda, H.; Peterlin, A. (1973): Diffusive and bulk flow transport in polymers. In: *J. Appl. Polym. Sci.* 17 (2), S. 433–442. DOI: 10.1002/app.1973.070170209.
- Young, M. E.; Carroad, P. A.; Bell, R. L. (1980): Estimation of diffusion coefficients of proteins. In: *Biotechnol. Bioeng.* 22 (5), S. 947–955. DOI: 10.1002/bit.260220504.
- Zeman, Leos J.; Zydney, Andrew L. (1996): *Microfiltration and ultrafiltration. Principles and applications*. New York: M. Dekker.
- Zydney, Andrew L. (1997): Stagnant film model for concentration polarization in membrane systems. In: *Journal of Membrane Science* 130 (1), S. 275–281. DOI: 10.1016/S0376-7388(97)00006-9.
- Zydney, Andrew L. (2016): Continuous downstream processing for high value biological products. A Review. In: *Biotechnol. Bioeng.* 113 (3), S. 465–475. DOI: 10.1002/bit.25695.
- Zydney, Andrew L.; Colton, Clark K. (1986): A CONCENTRATION POLARIZATION MODEL FOR THE FILTRATE FLUX IN CROSS-FLOW MICROFILTRATION OF PARTICULATE SUSPENSIONS. In: *Chemical Engineering Communications* 47 (1-3), S. 1–21. DOI: 10.1080/00986448608911751.

Zydney, Andrew L.; Kuriyel, Ralf (2000): Protein Concentration and Buffer Exchange Using Ultrafiltration. In: Mohamed A. Desai (Hg.): Downstream Processing of Proteins. Methods and Protocols. 1. Aufl. Totowa: Humana Press Inc. (Methods in Biotechnology, 9), S. 23–34.

# 11 Abbildungsverzeichnis

Abb. 2-1: Klassifizierung von Membranen. Adaptiert nach (Melin und Rautenbach 2007).	5
Abb. 2-2: Übersicht des Aufbaus von Polymermembranen. Adaptiert nach (Baker 2012).	6
Abb. 2-3: Querschnitt durch eine typische Polymermembran. Adaptiert nach (Melin und Rautenbach 2007).	7
Abb. 2-4: REM-Aufnahme der Zeolith-Kristallstruktur. Adaptiert nach (Melin und Rautenbach 2007).	8
Abb. 2-5: Dead-end- oder Normalflussfiltration (NFF) (a) gegenüber Cross-flow- oder Tangentialflussfiltration (TFF) (b). Adaptiert nach (Charcosset 2012).	10
Abb. 2-6: Übersicht der Modulbauformen für TFF-Module. Adaptiert nach (Melin und Rautenbach 2007).	11
Abb. 2-7: Schematische Darstellung eines Wickelmoduls. Adaptiert nach (Baker 2012).	13
Abb. 2-8: Schematische Darstellung gelöster Stoffe unterschiedlicher Größe sowie der zugehörigen Membrantrennverfahren. Adaptiert nach (Mulder 1996).	14
Abb. 2-9: Vereinfachte Darstellung eines Umkehrosmoseprozesses zur Entsalzung. Adaptiert nach (Fritzmann et al. 2007).	16
Abb. 2-10: Schematische Darstellung eines Elektrodialyseprozesses. Adaptiert nach (Baker 2012).	18
Abb. 2-11: Obere Grenze des Robeson-Plots für kommerziell verfügbare Gaspermeationsprozesse. Die Einheit Barrer entspricht dabei $10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$ . Adaptiert nach (Baker 2012).	19
Abb. 2-12: Batch und Fed-Batch als Prozesskonfigurationen von Tangentialfluss-filtrationen mit Ultrafiltrationsmembranen. Adaptiert nach (Zydney und Kuriyel 2000).	22
Abb. 2-13: SPTFF-Modul. Adaptiert nach (Dizon-Maspat et al. 2012).	24

Abb. 2-14: Schema der möglichen Membrantrennverfahren bei der Verarbeitung von Milch. Adaptiert nach (Cheryan und Alvarez 1995). .....	25
Abb. 2-15: Sequentielle Anwendung von Membrantrennverfahren in der Milchverarbeitung. Adaptiert nach (Cheryan und Alvarez 1995; Cheryan 1998). ....	26
Abb. 2-16: Vereinfachte Darstellung des allgemeinen Pervaporationsprozesses. Adaptiert nach (Baker 2012). ....	29
Abb. 2-17: Mögliche Unterteilung der Pervaporation in (1) Vakuum-Pervaporation, (2) Thermo-Pervaporation und (3) Sweep-Gas-Pervaporation. Adaptiert nach (Lipnizki et al. 1999). ....	30
Abb. 2-18: Hybridprozess zur Dehydration von 2-Propanol. Ohne Wärmeintegration (links) und mit Wärmeintegration (rechts). Adaptiert nach (Del Pozo Gómez et al. 2008). ....	32
Abb. 2-19: Umsatz der gängigsten Membranverfahren im Jahr 1998. Der Umsatz ist logarithmisch aufgetragen. Daten entstammen (Strathmann 2001) und (Drioli und Romano 2001) .....	33
Abb. 2-20: Umsatz und Lebensspanne gängiger Membranverfahren. Adaptiert nach (Strathmann 2001). ....	35
Abb. 2-21: Prozessübersicht zur Produktion von Bioethanol aus Saccharose. Mögliche Einsatzgebiete der Pervaporation in der dargestellten Prozesskette sind zum einen die Abtrennung des Ethanol aus der Fermentationsbrühe und zum anderen dessen anschließende Absolutierung. Adaptiert nach (Lipnizki 2010). ....	36
Abb. 3-1: Vergleich der Gradienten der Triebkräfte chem. Potential, Druck und Aktivität bei einem Ein-Komponenten-System für eine poröse Membran (links) und eine dichte Membran (rechts). Adaptiert nach (Baker 2012). .....	41
Abb. 3-2: Graphische Darstellung des Übergangsbereichs der Nanofiltration zwischen der Umkehrosmose und der Ultrafiltration. Zur Abgrenzung des Umkehrosmosebereichs wird die Retention von Natriumchlorid	

gegen den drucknormierten Permeatfluss aufgetragen, zur Abgrenzung des Ultrafiltrationsbereichs der MWCO. Adaptiert nach (Egli 1989) und (Baker 2012).	43
Abb. 3-3: Qualitative Verläufe von $\mu$ , $p$ und $\alpha$ im LDM. Abbildung adaptiert nach (Wijmans und Baker 1995).	46
Abb. 3-4: Hypothetische Gasphase zwischen der Feedlösung und der Membran nach (Wijmans und Baker 1993).	54
Abb. 3-5: Permeation durch dichte Membranen ausgedrückt mithilfe des normierten Permeatflusses gegen das Verhältnis aus Feed- zu Sättigungsdampfdruck (Wijmans und Baker 2006; Baker 2012).	56
Abb. 3-6: Einfluss diffusiver und hydrodynamischer Effekte auf den Permeatfluss in Abhängigkeit der Partikelgröße. Adaptiert von (Melin und Rautenbach 2007).	62
Abb. 3-7: Kräfteverhältnisse an einem Partikel. Adaptiert nach (Melin und Rautenbach 2007; Schock 1985).	63
Abb. 3-8: Darstellung des Effekts der Konzentrationspolarisation für eine sich an der Membranoberfläche akkumulierende Komponente (oben) und einer sich durch Permeation abreichernde Komponente (unten). Adaptiert nach (Wijmans et al. 1996).	66
Abb. 3-9: Permeatfluss gegen Transmembrandruck. Adaptiert nach (Baker 2012).	67
Abb. 3-10: Illustration des Wärmeübergangs unter Berücksichtigung der Verdampfungsenthalpie. Adaptiert nach (Lipnizki und Field 1999).	81
Abb. 4-1: Oben: Vorgehensweise bei der Entwicklung des physiko-chemischen Submodells Membranmodul. Unten: Verwendeter Bilanzraum des Submodells Membranmodul, samt dessen Unterteilung in fünf Unterbilanzräume. Adaptiert von (Grote et al. 2012; Thiess et al. 2018).	85
Abb. 4-2: Fließbild Versuchsanlage mit der die Pervaporationsversuche durchgeführt wurden. Adaptiert nach (Thiess et al. 2018).	88



Abb. 4-3: Mittlere Wassermassenanteile (Feed) und Gesamtpermeatflüsse der dreifach wiederholten Centerpointversuche gegen die Versuchsdauer für das Stoffsystem Ethanol/Wasser. Die Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung, die Graphen die Simulationsergebnisse. Adaptiert nach (Thiess et al. 2018).	93
Abb. 4-4: Mittlere Wassermassenanteile (Feed) und Gesamtpermeatflüsse der dreifach wiederholten Centerpointversuche gegen die Versuchsdauer für das Stoffsystem Ethylacetat/Wasser. Die Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung, die Graphen die Simulationsergebnisse. Adaptiert nach (Thiess et al. 2018).	93
Abb. 4-5: Experimentelle Wassermassenanteile (Feed) gegen die Versuchsdauer für drei bei der Validierung der Ethanol- und Wasserpermeanzdaten genutzten Experimente mit den zugehörigen Simulationen. Adaptiert nach (Thiess et al. 2018).	96
Abb. 4-6: Experimentelle Wassermassenanteile (Permeat) gegen die Versuchsdauer für drei bei der Validierung der Ethanol- und Wasserpermeanzdaten genutzten Experimente mit den zugehörigen Simulationen. Adaptiert nach (Thiess et al. 2018).	97
Abb. 4-7: Experimenteller Wasserpermeatfluss gegen die Versuchsdauer für drei bei der Validierung der Ethanol- und Wasserpermeanzdaten genutzten Experimente mit den zugehörigen Simulationen. Adaptiert nach (Thiess et al. 2018).	97
Abb. 4-8: Experimentelle Wassermassenanteile (Feed) gegen die Versuchsdauer für drei bei der Validierung der Ethylacetat- und Wasserpermeanzdaten genutzten Experimente mit den zugehörigen Simulationen. Adaptiert nach (Thiess et al. 2018).	98
Abb. 4-9: Experimentelle Wassermassenanteile (Permeat) gegen die Versuchsdauer für drei bei der Validierung der Ethylacetat- und Wasserpermeanzdaten genutzten Experimente mit den zugehörigen Simulationen. Adaptiert nach (Thiess et al. 2018).	98

Abb. 4-10: Experimenteller Gesamtpermeatfluss gegen die Versuchsdauer für drei bei der Validierung der Ethylacetat- und Wasserpermeanzdaten genutzten Experimente mit den zugehörigen Simulationen. Adaptiert nach (Thiess et al. 2018).	99
Abb. 4-11: Massenanteile (Feed) gegen die Versuchsdauer für das ternäre Stoffsystem bei 95 °C Feedtemperatur. Die experimentellen Daten sind als Punkte, die Simulationsergebnisse als Graphen abgebildet. Adaptiert nach (Thiess et al. 2018).	100
Abb. 4-12: Massenanteile (Permeat) gegen die Versuchsdauer für das ternäre Stoffsystem bei 95 °C Feedtemperatur. Die experimentellen Daten sind als Punkte, die Simulationsergebnisse als Graphen abgebildet. Adaptiert nach (Thiess et al. 2018).	101
Abb. 4-13: Permeatfluss gegen die Versuchsdauer für das ternäre Stoffsystem bei 95 °C Feedtemperatur. Die experimentellen Daten sind als Punkte, die Simulationsergebnisse als Graphen abgebildet. Adaptiert nach (Thiess et al. 2018).	101
Abb. 4-14: Vergleich des Wassermassenanteils im Feed zwischen 75 °C und 95 °C für das ternäre Stoffsystem. Adaptiert nach (Thiess et al. 2018).	102
Abb. 4-15: Binäre Wasser/Ethanol Selektivität (blau Quadrate) und Wasser/Ethylacetat Selektivität (rote Kreise) gegen dem Wassermassenanteil (Feed) für das ternäre Stoffsystem. Die Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung. Adaptiert nach (Thiess et al. 2018).	103
Abb. 4-16: Vergleich zwischen den experimentellen und Simulationsdaten des Wassermassenanteils im Feed für die Großanlage. Adaptiert nach (Thiess et al. 2018).	104
Abb. 4-17: Vergleich zwischen den experimentellen und Simulationsdaten des Wassermassenanteils im Permeat für die Großanlage. Adaptiert nach (Thiess et al. 2018).	105

Abb. 4-18: Vergleich zwischen den experimentellen und Simulationsdaten des Wasserpermeatflusses für die Großanlage. Adaptiert nach (Thiess et al. 2018). .....	105
Abb. 4-19: Paritätsdiagramm der experimentellen und simulativen Wassermassenanteile im Feed für das ternäre Stoffsystem und die Dehydrierung von Ethanol in der Großanlage bei 95 °C Feedtemperatur. Adaptiert nach (Thiess et al. 2018). .....	107
Abb. 4-20: Paritätsdiagramm der experimentellen und simulativen Wassermassenanteile im Permeat für das ternäre Stoffsystem und die Dehydrierung von Ethanol in der Großanlage bei 95 °C Feedtemperatur. Adaptiert nach (Thiess et al. 2018). .....	107
Abb. 4-21: Paritätsdiagramm der experimentellen und simulativen Permeatflüsse (Wasser) für das ternäre Stoffsystem und die Dehydrierung von Ethanol in der Großanlage bei 95 °C Feedtemperatur. Adaptiert nach (Thiess et al. 2018). .....	108
Abb. 5-1: Schematische Darstellung eines Gewebes zwischen zwei Membranlagen. Adaptiert von (Melin und Rautenbach 2007; Da Costa et al. 1994; Thiess et al. 2017). .....	112
Abb. 5-2: Fließbild des experimentellen Versuchsaufbaus zur Aufkonzentrierung von BSA mithilfe der Ultrafiltrationskassetten (Thiess et al. 2017). Adaptiert nach (Thiess et al. 2017). .....	120
Abb. 5-3: BSA-Konzentration (oben) und Permeatfluss (unten) gegen die Versuchsdauer für ausgewählte Module. Adaptiert nach (Thiess et al. 2017). .....	121
Abb. 5-4: Permeatfluss gegen die logarithmierten Retentatkonzentration für ausgewählte Module. Adaptiert nach (Thiess et al. 2017). .....	122
Abb. 5-5: Wandkonzentration gegen die Versuchsdauer für ausgewählte Module. Adaptiert nach (Thiess et al. 2017). .....	123
Abb. 5-6: Permeatfluss gegen logarithmierten Quotienten aus Wandkonzentration zu Retentatkonzentration. Der Stofftransportkoeffizient ist dabei die Steigung des linearen Verlaufs.	

Die Bestimmtheitsmaße der linearen Regressionen liegen in einem Bereich von 0,90 und 0,99. Adaptiert nach (Thiess et al. 2017).....	125
Abb. 5-7: Permeatfluss aufgetragen gegen den logarithmierten Konzentrationsquotienten. Dabei stellen die Punkte experimentelle Daten und die Geraden die lineare Regression dar. Adaptiert nach (Thiess et al. 2017). .....	128
Abb. 5-8: Druckverlust gegen die Retentatkonzentration für ausgewählte Module. Adaptiert nach (Thiess et al. 2017). .....	130
Abb. 5-9: Druckverlustbeiwert gegen Reynolds-Zahl für ausgewählte Module. Adaptiert nach (Thiess et al. 2017). .....	130
Abb. 5-10: Druckverlust am Versuchsende gegen die Differenz aus Gesamtkanalhöhe und Feed-Fadendurchmesser. Diese Differenz stellt die verfügbare Querschnittsfläche für den Feedkanal dar. Jeder Datenpunkt repräsentiert dabei eine getestete Kassette. Adaptiert nach (Thiess et al. 2017). .....	132
Abb. 5-11: Statistisch signifikante Einflussfaktoren der Zielgrößen $k_f$ , $A$ und $n$ . Adaptiert nach (Thiess et al. 2017). .....	134
Abb. 5-12: Zielgrößen gegen signifikante Faktoren. Die Dreiecke zeigen dabei die Richtung einer Optimierung der Zielgrößen an. Die gestrichelten Linien stellen dabei das 95 % Konfidenzintervall dar. Adaptiert nach (Thiess et al. 2017). .....	136
Abb. 5-13: Paritätsdiagramme für den Stofftransportkoeffizienten sowie die Druckverlust-beiwert-Parameter $A$ und $n$ zwischen den experimentellen Daten und dem statistischen Modell inklusive des 95 % Konfidenzintervalls. Adaptiert nach (Thiess et al. 2017). .....	137
Abb. 5-14: DS gegen den Fadenabstand. Die Linie veranschaulicht $k_f * (30^\circ) = 0$ . Alle Kassetten mit einem Anströmwinkel von $30^\circ$ sind ebenfalls als Datenpunkt abgebildet. Der Pfeil verdeutlicht die Richtung für größere $k_f * (30^\circ)$ Werte. Adaptiert nach (Thiess et al. 2017). .....	138
Abb. 5-15: Auftragung des Druckverlustes bei Abbruchkriterium gegen des Stofftransportkoeffizienten für alle untersuchten Kassetten. ....	142

Abb. 5-16: Vergleich zwischen den experimentellen Verläufen und der Simulation mit dem physiko-chemischen Modell. Adaptiert nach (Thiess et al. 2017). .....	144
--	-----

## 12 Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1: Auflistung unterschiedlicher kommerziell verfügbarer Membranmaterialien (Melin und Rautenbach 2007).....	9
Tabelle 2-2: Übersicht der gegenwärtigen Membrantrennverfahren. Adaptiert nach (Melin und Rautenbach 2007).....	17
Tabelle 2-3: Vergleich unterschiedlicher Verfahren zur Wasseraufbereitung (Zeman und Zydney 1996). ....	28
Tabelle 2-4: Vergleich spezifischer Trennkosten zur Dehydration von Ethanol. Kosten beziehen sich auf die Aufreinigung von 99,4 Vol. % auf 99,9 Vol. %. Angaben entstammen dem Jahr 2001 und sind in US-\$/Tonne angegeben (Drioli und Romano 2001). ....	33
Tabelle 3-1: Korrelationen für die Bestimmung des osmotischen Drucks $\pi$ in Abhängigkeit der Konzentration $c$ .....	69
Tabelle 3-2: Literaturübersicht der verwendeten Koeffizienten in Sherwood-Korrelationen (Cheryan 1998). ....	72
Tabelle 4-1: Datensätze für die Parameter $\alpha_1$ bis $\alpha_4$ für die Sherwood- und Nußelt-Korrelation (Lipnizki und Field 1999; Thiess et al. 2018). ....	87
Tabelle 4-2: DoE-Versuchsplan für das binäre Stoffsystem Ethanol/Wasser. Centerpoint Experimente sind mit (*) gekennzeichnet. Fett hervorgehobene Experimente sind für Bestimmung der Permeanz, der Rest für die Validierung des Modells herangezogen worden. Alle Experimente wurden mit einem Feeddruck von 3,5 bar durchgeführt. (Thiess et al. 2018) .....	91
Tabelle 4-3: DoE-Versuchsplan für das binäre Stoffsystem Ethylacetat/Wasser analog zu Tabelle 4-2 (Thiess et al. 2018). ....	91
Tabelle 4-4: Durch nichtlineare Regression mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelte Permeanzdaten für die binären Stoffsysteme. Für die Simulation des ternären Systems wurden die Permeanzdaten der Organika aus den jeweiligen binären Daten übernommen. Die Permeanzdaten für Wasser in der ternären	

Simulation wurden aus den Ethylacetat/Wasserdaten übernommen. (Thiess et al. 2018) .....	94
Tabelle 4-5: Übersicht der Prozessparameter für Experimente des ternären Gemisches. Neben den Massenanteilen des Vorlagegemisches sind in Klammern die Anteile nach 10 h Versuchsdauer gelistet. Alle hier gelisteten Massenanteile sind Mittelwerte der dreifach wiederholten Versuche. Sämtliche Versuche mit dem ternären Stoffsystem wurden bei einem Feeddruck von 5 bar durchgeführt (Thiess et al. 2018). .	100
Tabelle 4-6: Prozessparameter der Dehydrierung von Ethanol im industriellen Maßstab. 15 t Ethanol/Wasser Gemisch wurden dehydriert und eine Permeatmasse von 1070 kg erzeugt (Thiess et al. 2018). .....	104
Tabelle 4-7: Gemittelte Abweichung zwischen Mess- und Simulationsverläufen für das ternäre Gemisch und die Großanlage. ....	106
Tabelle 5-1: Charakteristische Längen in der Literatur zur Berechnung der Reynolds-Zahl (Thiess et al. 2017). ....	110
Tabelle 5-2: Koeffizienten für BSA-Lösung in SI-Einheiten (Monkos 1996; Thiess et al. 2017). ....	116
Tabelle 5-3: Virial Koeffizienten für gepufferte BSA-Lösung für unterschiedliche pH-Werte (Vilker et al. 1984; Cheryan 1998). Die Koeffizienten gelten für die jeweils angegebenen Konzentrationsbereiche (Thiess et al. 2017). ....	117
Tabelle 5-4: Eigenschaften der untersuchten Module (Thiess et al. 2017)...	118
Tabelle 5-5: Retentatkonzentrationen, Filtrationsdauer und die Stofftransportkoeffizienten berechnet nach dem SFM, OPM und der Sherwood-Korrelation unter Verwendung der Leveque- (Leveque 1928) und Deissler- (Deissler 1961) Parameter aus Tabelle 3-2 (Thiess et al. 2017). ....	126
Tabelle 5-6: Nach Da Costa et al. (Da Costa et al. 1994) bestimmte Zusammensetzung des Druckverlusts in den Kassetten. Der kinetische Verlust aufgrund eines von Richtungs-änderungen im Strömungspfad ist dabei null für Anströmwinkel $\alpha = 0$ (Thiess et al. 2017). ....	131

Tabelle 5-7: Parameter der Sherwood-Korrelation basierend auf den SFM Stofftransportkoeffizienten bei $\alpha_4$ von 0,33 und resultierendem $R^2$ von eins für alle Module (1), nach Leveque (2) (Leveque 1928) und nach Gröber und Erk (3) (Gröber und Erk 1961) (Thiess et al. 2017).....	134
--	-----



**13      Formelverzeichnis**

(2-1)	24
(3-1)	38
(3-2)	38
(3-3)	40
(3-4)	40
(3-5)	40
(3-6)	40
(3-7)	41
(3-8)	41
(3-9)	42
(3-10)	42
(3-11)	42
(3-12)	43
(3-13)	44
(3-14)	44
(3-15)	44
(3-16)	44
(3-17)	45
(3-18)	45
(3-19)	47
(3-20)	47
(3-21)	47
(3-22)	47
(3-23)	47
(3-24)	48
(3-25)	48
(3-26)	48
(3-27)	48
(3-28)	49
(3-29)	49

(3-30)	49
(3-31)	49
(3-32)	50
(3-33)	50
(3-34)	50
(3-35)	50
(3-36)	50
(3-37)	50
(3-38)	51
(3-39)	51
(3-40)	51
(3-41)	51
(3-42)	52
(3-43)	52
(3-44)	52
(3-45)	52
(3-46)	53
(3-47)	53
(3-48)	53
(3-49)	53
(3-50)	54
(3-51)	54
(3-52)	54
(3-53)	54
(3-54)	55
(3-55)	55
(3-56)	55
(3-57)	55
(3-58)	55
(3-59)	59
(3-60)	59

(3-61)	59
(3-62)	59
(3-63)	60
(3-64)	61
(3-65)	62
(3-66)	63
(3-67)	63
(3-68)	64
(3-69)	64
(3-70)	64
(3-71)	65
(3-72)	65
(3-73)	65
(3-74)	65
(3-75)	65
(3-76)	65
(3-77)	66
(3-78)	67
(3-79)	69
(3-80)	69
(3-81)	69
(3-82)	69
(3-83)	69
(3-84)	70
(3-85)	70
(3-86)	71
(3-87)	71
(3-88)	71
(3-89)	71
(3-90)	71
(3-91)	74

(3-92)	74
(3-93)	74
(3-94)	74
(3-95)	75
(3-96)	75
(3-97)	75
(3-98)	75
(3-99)	75
(3-100)	76
(3-101)	76
(3-102)	76
(3-103)	76
(3-104)	77
(3-105)	77
(3-106)	77
(3-107)	77
(3-108)	77
(3-109)	77
(3-110)	77
(3-111)	78
(3-112)	78
(3-113)	79
(3-114)	79
(3-115)	79
(3-116)	80
(3-117)	80
(3-118)	80
(3-119)	81
(3-120)	81
(3-121)	81
(3-122)	81

(3-123)	82
(3-124)	82
(3-125)	82
(3-126)	82
(3-127)	82
(4-1)	84
(4-2)	84
(4-3)	84
(4-4)	86
(4-5)	86
(4-6)	86
(4-7)	86
(4-8)	86
(4-9)	86
(4-10)	87
(5-1)	110
(5-2)	110
(5-3)	111
(5-4)	111
(5-5)	111
(5-6)	111
(5-7)	111
(5-8)	112
(5-9)	112
(5-10)	113
(5-11)	113
(5-12)	113
(5-13)	115
(5-14)	115
(5-15)	115
(5-16)	115

(5-17)	115
(5-18)	116
(5-19)	116
(5-20)	135
(5-21)	135
(5-22)	135
(5-23)	138



08 - 10/2011      Merck Serono S.A., Fenil-Sur-Corsier, Schweiz  
3-monatiges Industriepraktikum